Untersuchungen

über

aromatische o-Dithiole.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

OSKAR BEYER

AUS ZÜRICH.

ZÜRICH.
Buchdruckerei W. Coradi-Maag.
1908.

Untersuchungen

über

aromatische o-Dithiole.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

OSKAR BEYER

AUS ZÜRICH.

ACAD
LIBR. BAT.
BIBL.

ZÜRICH.
Buchdruckerei W. Coradi-Maag.
1908.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *Fr. Fichter* und Prof. Dr. *R. Nietzki*.

Basel, den 20. Februar 1908.

Prof. Dr. F. Zschokke,

Dekan.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium I der Universität Basel ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter

auf dessen Anregung diese Untersuchungen unternommen wurden, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und bleibenden Dank aus für das stete Interesse an denselben und den wertvollen Beistand, den er mir jederzeit in reichem Masse zuteil werden liess.

Auch Herrn *Prof. Dr. R. Nietzki* bin ich für seine liebenswürdigen Ratschläge und Mitteilungen zu tiefem Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0004

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet

UNTERSUCHUNGEN

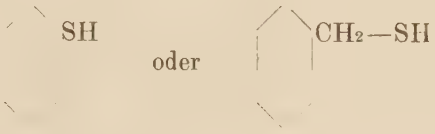
ÜBER

AROMATISCHE o-DITHIOLE.

THEORETISCHER TEIL.

Einleitung.

Wenn im Schwefelwasserstoffmolekül ein Wasserstoffatom durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest vertreten wird, so entstehen die schwefelhaltigen Analoga der Phenole oder der aromatischen Alkohole wie z. B.:



je nachdem die Sulfhydrylgruppe direkt in den Kern oder in eine Seitenkette eingreift. Verbindungen der ersten Art nennt man Thiophenole oder Phenylthiole.

Es wäre nun zweckmässig, von ihnen die Verbindungen der zweiten Art, die den aliphatischen Merkaptanen durchaus entsprechen, als aromatische Merkaptane zu unterscheiden. Doch ist eine derartige Unterscheidung bisher noch nicht durchgeführt worden, vielmehr pflegt man in der Bezeichnung „aromatische Merkaptane“ die beiden Arten von Sulfhydrylverbindungen zusammenzufassen.

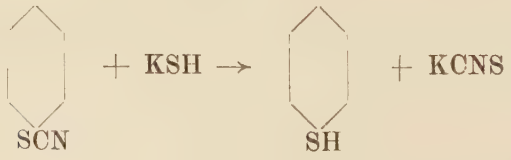
Thiophenole erhält man aus den Kohlenwasserstoffen durch Erwärmen mit Schwefel bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf etwa

75—80° C., [1]) aus den Phenolen durch Behandlung mit Phosphorpentasulfid; [2]) doch verlaufen diese beiden Reaktionen zu wenig glatt, um als Darstellungsmethoden dienen zu können, da gleichzeitig mehrere Nebenprodukte entstehen.

Dagegen kann man mit grösseren Ausbeuten von den leicht erhältlichen Sulfosäuren ausgehen, indem man die Sulfochloride mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure reduziert, wobei als Zwischenprodukte Sulfinsäuren auftreten z. B.: [3])

Von den Sulfochloriden aus gelingt auch die Darstellung von substituierten Thiophenolen und gerade in dieser Richtung hat diese Darstellungsmethode allgemeine Verwendung gefunden. Immerhin versagt die Methode z. B. beim Versuch der Darstellung eines Nitrothiophenols, da die Nitrogruppe durch das angewandte Reduktionsmittel selbst verändert wird.

Nach einer andern Methode lassen sich Thiophenole aus Rhodankohlenwasserstoffen [4]) herstellen, indem man zur Spaltung der Rhodangruppe mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat erwärmt, was in folgendem Beispiel beim Rhodanbenzol gezeigt werden möge.



[1]) Ber. 12. 289.

[2]) *Kekulé.* Zschr. f. Chem. 1867. 193.

[3]) *Bourgeois.* Ber. 28. 2319. *Vogt.* Ann. d. Chem. 119, 142 und *Otto.* Ber. 10. 939.

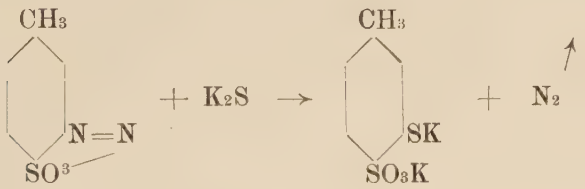
[4]) *Gattermann* und *Hausknecht* Ber. 23. 738.

Auch in diesem Fall wird man bei der Darstellung substituierter Thiophenole Schwierigkeiten begegnen, wenn das Reagens Kaliumsulfhydrat die andern Substituenten angreifen kann.

Eine Reihe von Versuchen sind angestellt worden, um die bekannte Reaktionsfähigkeit der Diazoverbindungen für die Darstellung der aromatischen Merkaptane und ihrer Derivate zu verwerten.

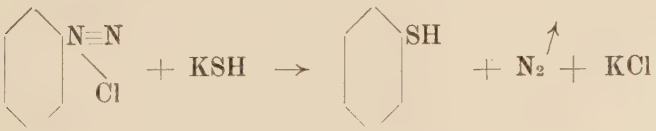
Griess und *Graebe* [1]) haben festgestellt, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzolsalze Sulfide und Disulfide sich bilden.

Später zeigte *P. Klason,* [2]) dass aus Diazotoluolsulfosäure und einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid, allerdings nicht quantitativ Thiokresolsulfosäure entsteht:



Im Hinblick auf den, von *Graebe* [1]) gemachten Versuch, Phenylsulfid aus Diazobenzolsalzen und Schwefelwasserstoff herzustellen, stellte dann *Leuckart* [3]) folgende Untersuchung an.

Diazobenzolchlorid wurde mit Kaliumsulfhydrat versetzt, wobei die Bildung des Phenylmerkaptans gemäss nachstehender Gleichung erwartet werden konnte.



[1]) Ann. d. Chem. 137, 74; *Graebe* und *Mann* Ber. 15. 1683.

[2]) Ber. 20. 349.

[3]) Journ. f. pr. Ch. [2] 41. 182.

Bei diesem Versuch zeigte sich jedoch, dass Phenylmerkaptan immer nur in geringer Menge entsteht, während als Hauptprodukt Phenylsulfid (neben kleinen Mengen Phenyldisulfid) gebildet wird.

Die Überlegung nun, dass sowohl bei den vorliegenden, als bei den von *Graebe* durchgeführten Versuchen, die Diazoniumsalze mit Schwefelverbindungen sich umsetzen, in welchen der Schwefel mit zwei positiven Atomen, resp. Atomgruppen (H_2S; KSH) verbunden war, und dass dann als Hauptprodukte Sulfide erhalten wurden, liess es angezeigt erscheinen, das Verhalten von Diazoniumsalzen gegen salzartige Derivate des Schwefels zu untersuchen, in welchen das Schwefelatom mit einem positiven und einem negativen Radikal in Verbindung steht.

Von solchen Schwefelverbindungen kamen in Betracht:

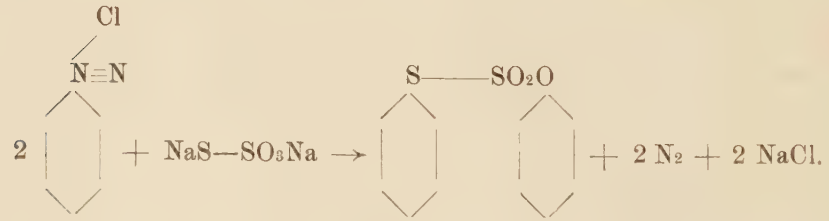
1. Salze der Thioschwefelsäure: MS—SO_2—OH

2. Salze der geschwefelten Kohlensäuren wie:

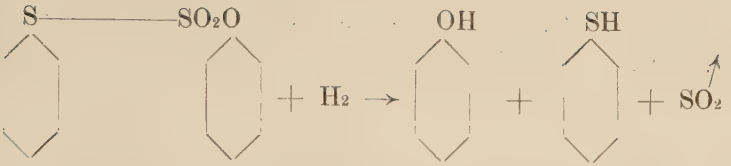
MS—CO—OC_2H_5 oder MS—CS—OC_2H_5.

In der Tat erhält man auch bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine Lösung von Natriumthiosulfat ein schweres Öl, das beim Behandeln mit Zinkstaub und Schwefelsäure sofort in Thiophenol und schwefligsaures Salz zerfällt.

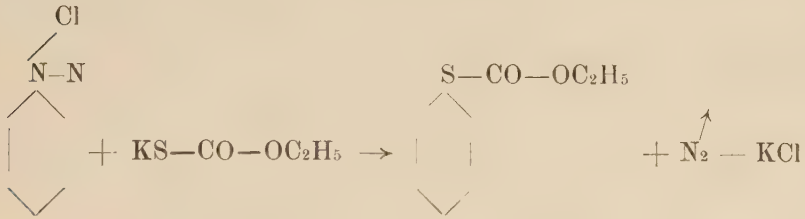
Nach Analogie mit der gleich zu schildernden Reaktion mit dem Kaliumsalz der Aethylthiokohlensäure darf man wohl annehmen, dass sich zunächst der Diphenylester der Thioschwefelsäure bildet,



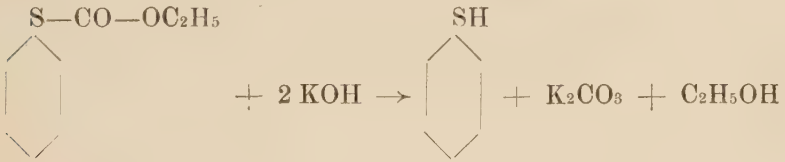
der durch nascierenden Wasserstoff in Phenol, Thiophenol und Schwefeldioxyd zerlegt wird.



Mit aethylthiokohlensaurem Kalium ($KS—CO—OC_2H_5$) reagiert Diazoniumchlorid derart, dass Phenylthiokohlensäureaethylester entsteht.

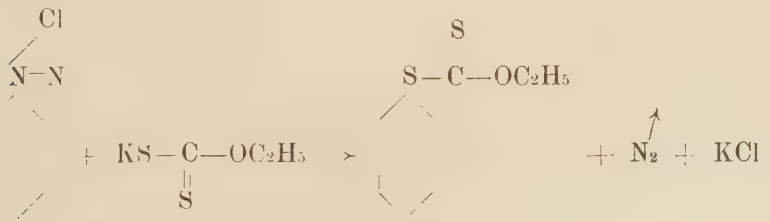


Der Ester kann durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Ammoniak in Thiophenol übergeführt werden.



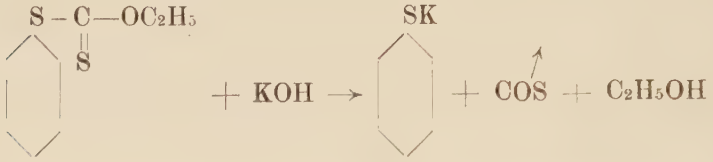
Leider sind die Ausbeuten an Thiophenol wenig befriedigend.

Bessere Erfolge zeigten sich bei der Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Estersalze der Sulfthiokohlensäure d.. h. auf Xanthogenate. *(Leuckart'sche Reaktion.)* [1])

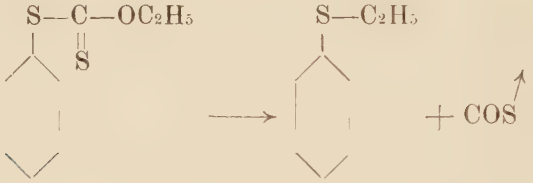


[1]) Journal f. pr. Chemie [2]. Band 41, Seite 179.

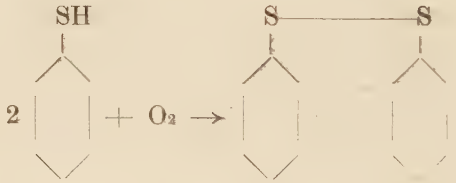
Nachherige Verseifung der entstandenen aromat. Xanthogensäureaethylester mit alkoholischem Kali führt zu aromatischen Thiolen.



Beim einfachen Erhitzen der Xanthogensäureaethylester für sich bilden sich Alkyläther der Thiophenole.



Die aromatischen Thiole können durch Oxydationsmittel wie Luftsauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, Eisenchlorid und alkalische Ferricyankaliumlösung zu Disulfiden mit der Gruppe (—S—S—) oxydiert werden.



Beim Behandeln mit Reduktionsmitteln erhält man daraus wieder die Thiophenole.

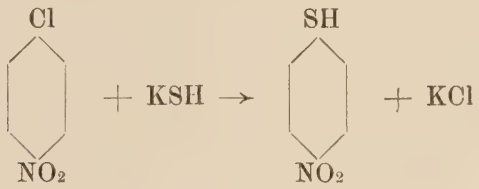
Im Jahre 1903 wurden dann von *Henri Wuyts* und *G. Cosinsk* [1]) durch Einwirkung von Schwefel auf Organomagnesiumverbindungen *(Grignard'sche Reaktion)* schwefelhaltige Analoga der Phenole dargestellt so z. B. das β-Thionaphtol aus β-Naphtylmagnesiumbromid

[1]) Chem. Zentralblatt 1903 II. Seite 564, 620.

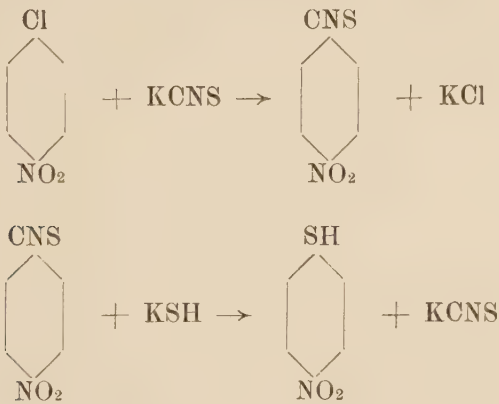
und Schwefel Gleichzeitig wird bei dieser Umsetzung etwas β-Naphtyldisulfid gebildet.

Nach einem weiteren Verfahren [1]) kann man zu Thiophenolen gelangen, wenn man die Beweglichkeit des Chloratoms in Nitroderivaten in Betracht zieht. So bildet sich z. B.

p-Nitrothiophenol aus p-Chlornitrobenzol durch Einwirkung von Kaliumsulfid resp. von Rhodankalium oder auch Na_2S_2. Der Verlauf der Reaktion ist folgender.



oder bei Anwendung von Rhodankalium:

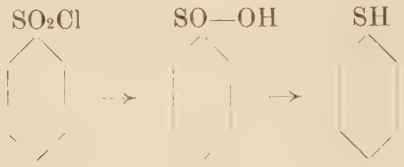


Vergegenwärtigt man sich die weitgehende Analogie zwischen Phenol und Merkaptan einerseits, ferner zwischen Kaliumhydroxyd und Kaliumsulfhydrat anderseits, so erscheint es nicht unzweckmässig, die analoge Reaktion wie bei der Phenolschmelze (Druckschmelze) unter Verwendung von Sulfhydrat an Stelle von Hydroxyd durchzuführen.

[2]) *C. Willgerodt* Ber. 18. 331.

C. Schwalbe[1]) und *Stadler*[2]) sind von oben erwähnten Gedanken geleitet von den Sulfosäuresalzen ausgehend direkt zu den entsprechenden Thiolen gelangt.

Hier anschliessend mögen nun endlich noch die elektrolytischen Reduktionen[3]) von Sulfochloriden Erwähnung finden, welche als Zwischenprodukt die vorläufig rein schwerfassbaren Sulfinsäuren liefern, die durch stärkere Reduktion in Thiophenole umgewandelt werden.



[1]) Ber. 39. 3102.

[2]) Ber. 17. 2080.

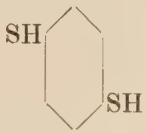
[3]) *F. Fichter* und *W. Bernoulli*. Zeitschrift f. Elektrochemie XIII. 310.

Über o-Dithiole.

In der chemischen Literatur sind bis jetzt ausser den Thiolen, welche den einwertigen Phenolen und Kresolen entsprechen, nur wenige Derivate der Dithiole wie z. B.

Dithioresorzin

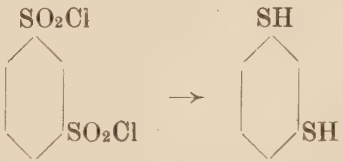
und



Dithiohydrochinon

bekannt geworden.

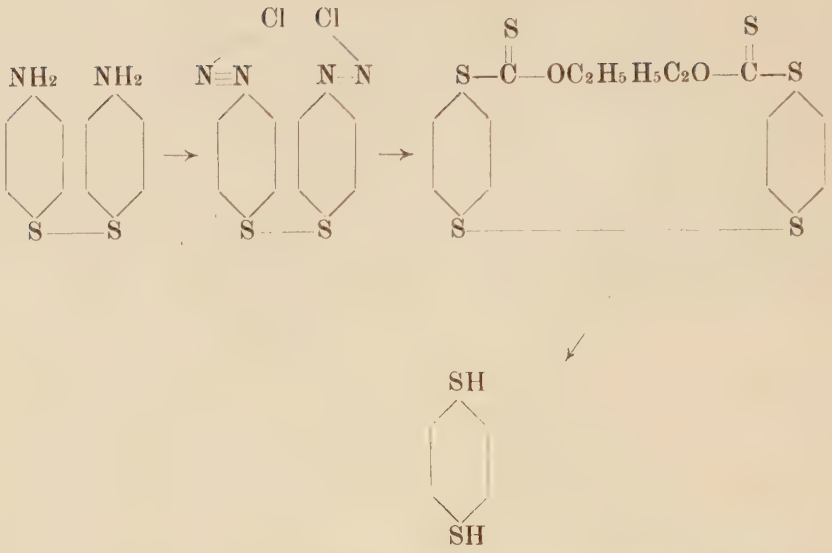
m-Dithiol hat schon im Jahre 1870 *Pazschke*[1]) in Leipzig dargestellt, indem er auf benzol-m-disulfosaures Natrium Phosphorpentachlorid einwirken liess, hiedurch das Benzoldisulfosäurechlorid erhielt, welches er dann mit Zinn und Salzsäure zum, dem Resorcin entsprechenden Schwefelderivat, das er als Thioresorcin bezeichnete, reduzierte.



Aus dem Reaktionsprodukt geht dasselbe mit Wasserdampf als stark merkaptanartig riechendes, farbloses Öl über, das bei 27° erstarrt und bei 243° siedet. Seine alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetatlösung eine (orange)gelbe Fällung.

Dithiohydrochinon gewann *Leuckart*[2]) aus p-Amidophenyldisulfid, indem nach Diazotieren desselben der Xanthogensäureaethylester hergestellt wird, welchen man nachher mit alkoholischer Kalilauge verseift.

[1]) Journal f. pr. Ch. [2] 2. 418.
[2]) Journal f. pr. Ch. [2] 41. 205.



Das Produkt stellt farblose Blättchen dar vom Sm. P. 98°, die sublimierbar sind und bei Einwirkung von Luftsauerstoff oxydiert werden. Die p-Verbindung scheint daher den höchsten Schmelzpunkt aufzuweisen.

In letzter Zeit wurden nun von *Fr. Fichter, J. Fröhlich* und *M. Jalon*[1]) im hiesigen Universitätslaboratorium ein Amino-o-tolyl-o-dithiol und dessen Abkömmlinge dargestellt. Da bei der Synthese von Azo-Schwefelfarbstoffen mindestens zwei SH oder S—S gruppen erforderlich sind neben der chromophoren Gruppe, um eine genügende Löslichkeit in Schwefelalkali und eine genügende Fixierbarkeit auf der Faser zu sichern, so war es von Interesse, da nur im wesentlichen m- und p-Dimerkaptane dargestellt sind, ein echtes o-Dimerkaptan darzustellen und zu untersuchen.

Es war nun meine Aufgabe,

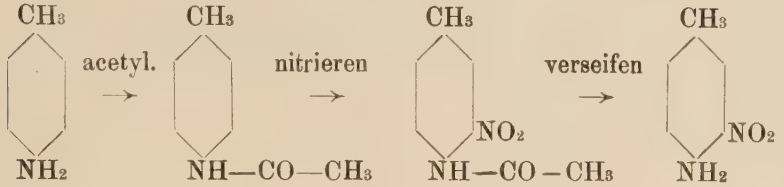
1. das o-Dithiobenzol oder Dithiobrenzcatechin und
2. das o-Dithiotoluol darzustellen und nach verschiedenen Richtungen zu untersuchen.

Da ich wegen der nahen Beziehungen zu dem oben genannten 1-Methyl-2-amino-4,5phenyldithiol zuerst die Darstellung des o-Dithiotoluols unternahm, so sei dieser Teil der Arbeit vorangestellt.

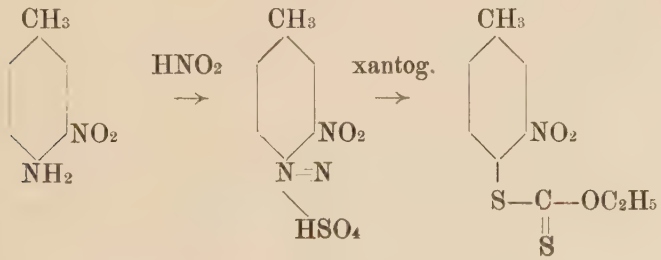
[1]) Ber. 40. 4420.

Versuche zur Darstellung des Tolyl-o-Dithiols.

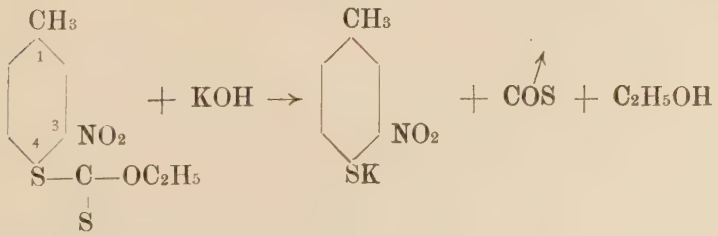
Als Ausgangsmaterial diente das m-Nitrotoluidin (1,3,4) vom Sm P. 114° C, das ich aus p-Toluidin durch Acetylieren, Nitrieren und Verseifen nach folgendem Schema darstellte.[1])



Das m-Nitrotoluidin wurde mit Schwefelsäure und Natriumnitrit in wässriger Lösung in der Kälte diazotiert und die erhaltende Diazoniumlösung der *Leuckhart*'schen Reaktion unterworfen, wodurch der Xanthogensäureaethylester entsteht.

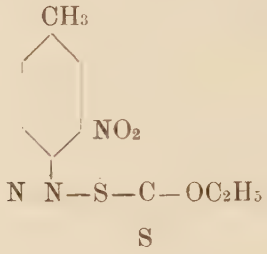


Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wird das Xanthogenat verseift und in das Kaliumsalz des 1-Methyl-3-Nitrophenyl-4-thiols übergeführt. (Verseifungsversuche mit Säuren verliefen ungünstig.)



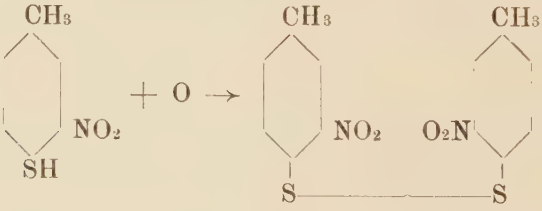
[1]) *Beilstein, Kuhlberg* A. 155; und *Gattermann* Ber. 18. 1483.

Es sei hier noch erwähnt, dass bei der Anwendung der *Leuckhart*'schen Reaktion in grösserem Masstabe äusserste Vorsicht am Platze ist, da der Verlauf durch geringfügige Änderungen der Arbeitsbedingungen sehr wesentlich beeinflusst wird. Während nämlich der Prozess in der Regel bei 70—75° C sich einigermassen ruhig abspielt, sind zuweilen bei niederen Temperaturen während des Vermischens der Diazoniumlösung mit der Xanthogenatlösung ausserordentlich heftige Explosionen eingetreten, augenscheinlich sammeln sich bei niedriger Temperatur grössere Mengen des Diazoniumxanthogenats



an, das dann bei plötzlicher Zersetzung eine Art Explosion hervorrufen kann.

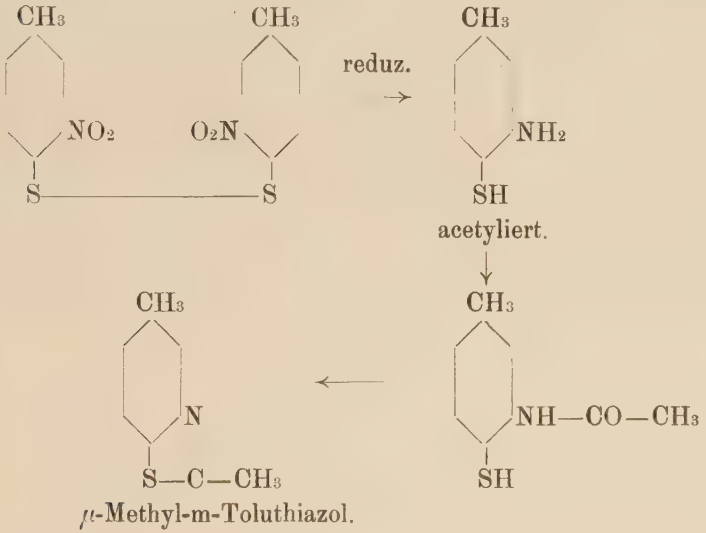
Das 1-Methyl-3-nitrophenyl-4-thiol, das als echtes Thiol mit Bleiacetatlösung eine gelbe Fällung gibt, wird nun durch Einleiten von Luft in die mit Ammoniak versetzte Lösung des Kaliumsalzes zum Disulfid oxydiert. Die Reaktion lässt sich natürlich ebensogut mit Wasserstoffsuperoxyd oder andern Oxydationsmitteln durchführen.



Zum Beweis der relativen Stellung der Nitrogruppen und des Disulfidschwefels habe ich das Di-3-Nitrotolyl-4-disulfid in das entsprechende Thiazolderivat übergeführt.

A. W. v. Hofmann [1]) hatte nämlich schon im Jahre 1879 entdeckt, dass o-amidierte Phenylmerkaptane beim Acetylieren, also beim Erhitzen mit den Anhydriden organischer Säuren, merkwürdige, den Pyridinen ähnlich riechende Basen geben, deren Konstitution sich am Besten mit der Annahme eines Ringschlusses wiedergeben liess. Er nannte die neuen Basen „Thiazole".

Die Bildung des Thiazols aus dem Di-3-nitrotolyl-4-disulfid lässt sich wie folgt wiedergeben.



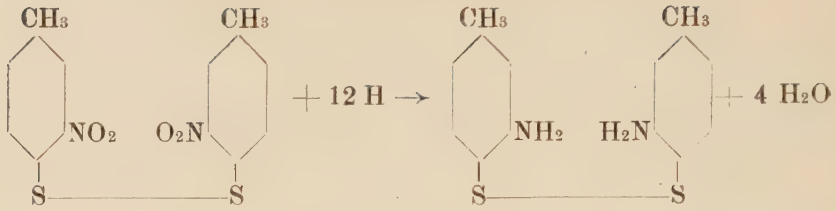
μ-Methyl-m-Toluthiazol.

Das μ-Methyl-m-Toluthiazol ist isomer mit dem μ-Methyl-p-Toluthiazol, das von *Jacobson* und *Ney* [2]) beschrieben wurde.

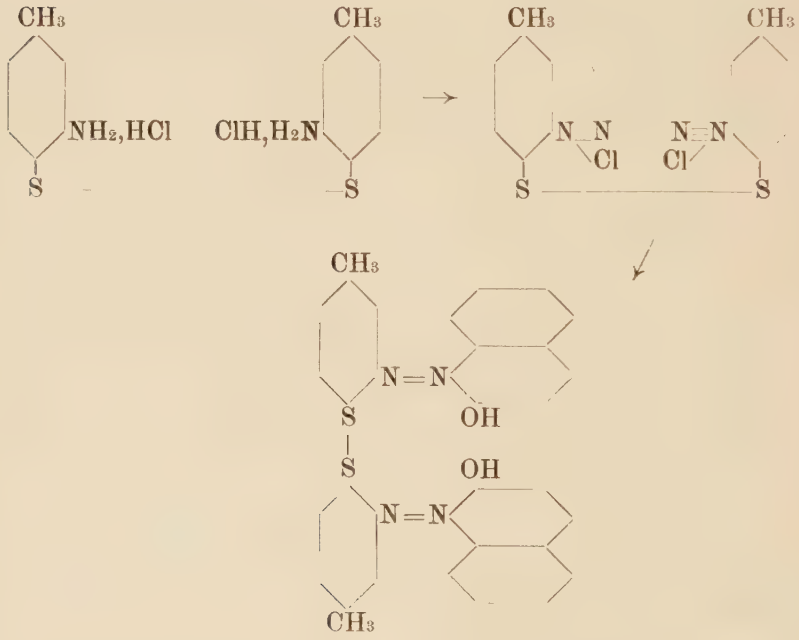
In seinem Verhalten schliesst es sich ganz den bekannten Thiazolen an. (Das farblose, in Nadeln kristallisierende Chloroplatinat wurde hergestellt).

Das Di-3-nitrotolyl-4-disulfid wurde nun zum 3-Aminotolyl-4-thiol mit Zinn und Salzsäure reduziert, das direkt mit Wasserstoffsuperoxyd in das bequem zu handhabende Di-3-aminotolyl-4-disulfid übergeführt wurde.

[1]) Ber. 13. 20.
[2]) Ber. 22. 907.



Ich habe mich überzeugt, dass das Di-3-aminotolyl-4-disulfid teilweise diazotiert werden kann, und dass die dabei entstehende Diazoniumverbindung mit β-Naphtol zu einem roten Farbstoff sich combinieren lässt, was folgendermassen veranschaulicht werden kann.



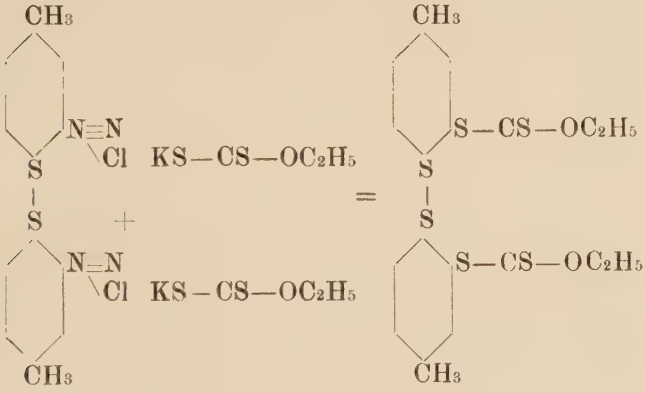
Dieser β-Naphtolschwefelfarbstoff löst sich in Schwefelalkali mit roter Farbe auf, ergibt jedoch auf Baumwolle keine echte Färbung.

Das Chlorhydrat des Di-3-Aminotolyl-4-disulfids wurde nun, um den Ersatz der Aminogruppe durch eine SH gruppe zu bewirken in alkoholischer Suspension in der Kälte mit Aethylnitrit diazotiert.

(Mit wässriger Natriumnitritlösung in wässriger Suspension zu diazotieren wurde auch versucht, wobei sich jedoch ölige Nebenprodukte ausschieden, die einen an Benzaldehyd erinnernden Geruch aufwiesen. Nach einer Privatmitteilung von Prof. *R. Nietzki* bilden sich auch aus den o-Aminodisulfiden, wie aus den o-Aminomerkaptanen [1]) beim Diazotieren in wässriger Lösung Diazosulfide und die Diazoniumverbindung nur in geringer Menge.)

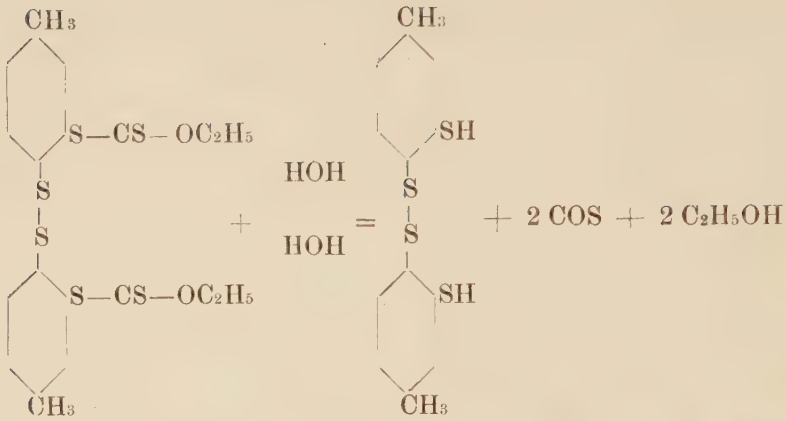
Die neutrale alkoholische Diazoniumlösung wurde sodann mit einer auf 70—75 ° erwärmten wässrigen Kaliumxanthogenatlösung in Reaktion gebracht. Dabei schied sich ein gelbes Öl aus. Dieses Öl ist in Äther und Aethylalkohol leicht löslich und gibt mit conz. Schwefelsäure eine violettrote Färbung (unter Schwefelwasserstoffentwicklung), die bei Wasserzusatz wieder verschwindet.

Ich hatte aus dem Verlauf der Reaktion der diazotierten Lösung und dem Kaliumxanthogenat geschlossen, dass das erwartete Tolyldisulfidxanthogenat vorliege



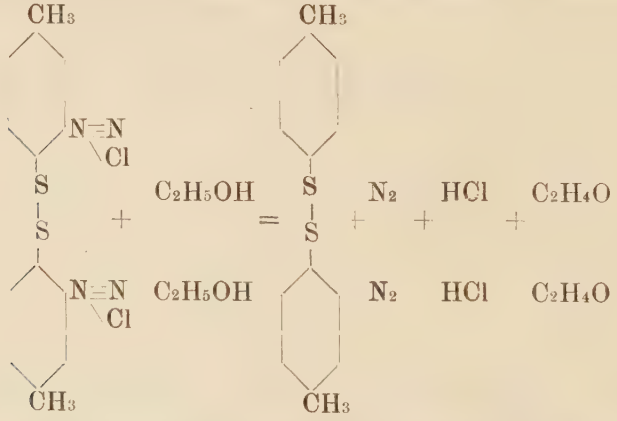
und hoffte also durch Verseifung zu dem gesuchten o-Dithiol oder zum Merkaptodisulfid zu gelangen:

[1]) *Jacobson* und *Ney*. A. 277—278. Seite 209 und 232.

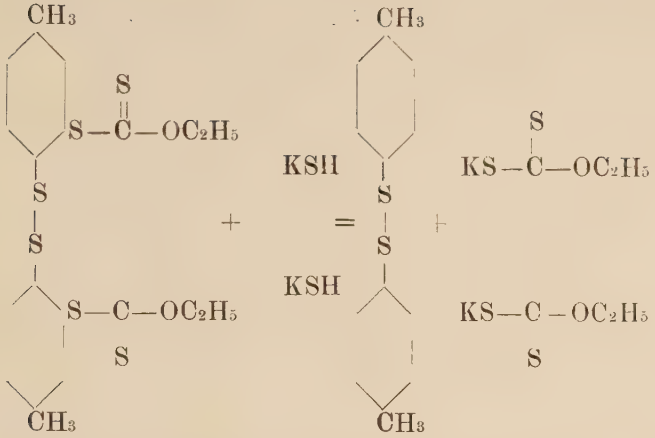


Allein meine Verseifungsversuche hatten ein durchaus anderes und gänzlich unerwartetes Resultat: der einzige Körper, der nach der gründlich durchgeführten Verseifung bei der Destillation mit Wasserdampf (im Leuchtgasstrom) erhalten wurde, war das bekannte p-Tolylthiol. Es ist nun zweierlei denkbar.

Entweder bildet sich bei der in alkoholischer Lösung vorgenommenen Diazotierung unter der Einwirkung des Aethylalkohols durch Reduktion der Diazoniumverbindung direkt Tolyldisulfid:

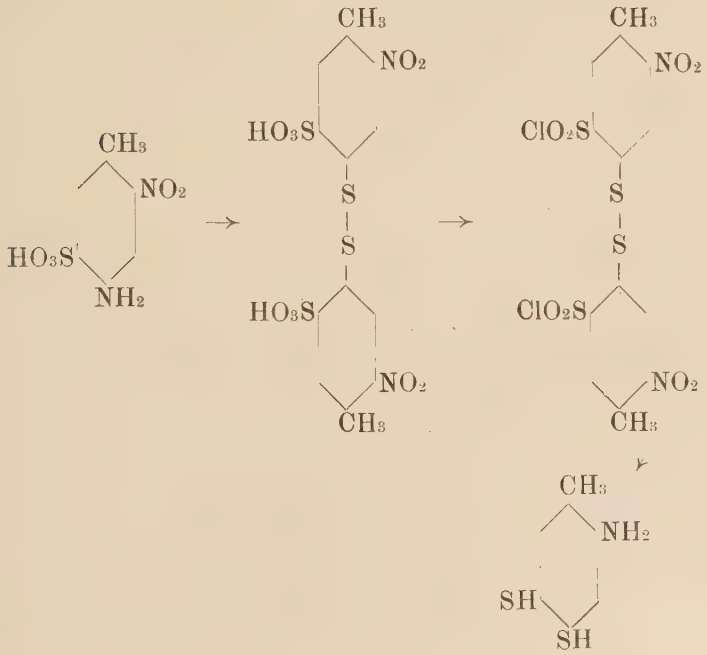


Oder die Diazoverbindung entsteht in normaler Weise und reagiert auch zunächst in normaler Weise mit dem Xanthogenat, aber die eingeführte Schwefelhaltige Gruppe verträgt sich nicht mit der vorhandenen Disulfidgruppe, so dass sie beim Versuch der Verseifung des Xanthogenats einfach herausgedrängt wird (unter dem reduzierenden Einfluss von Schwefelalkalien).

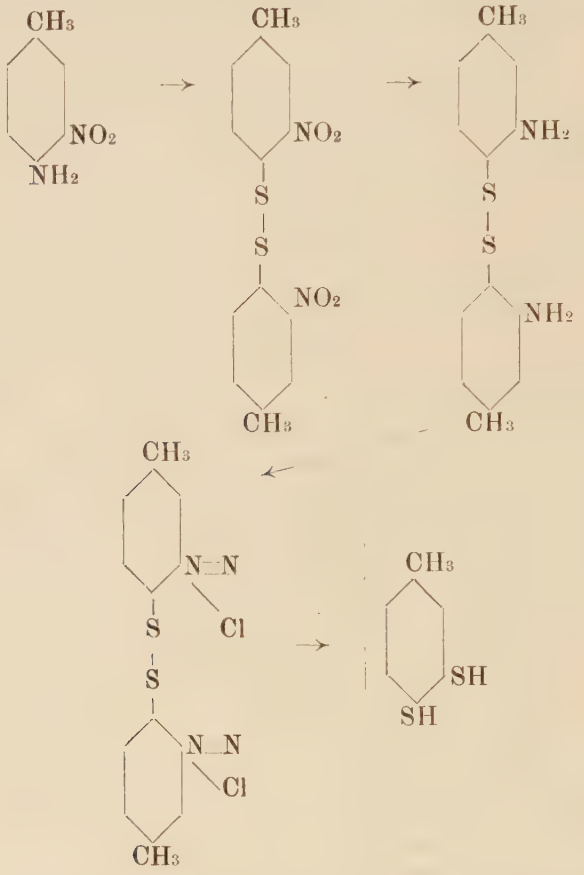


Die erste Annahme scheint deshalb unwahrscheinlich, weil beim Diazotieren in der *Kälte* gearbeitet worden ist, und weil bei der *Leuckart*'schen Reaktion der Alkohol sofort stark mit Wasser (der verdünnten, etwas erwärmten Xanthogenatlösung) verdünnt wurde.

Stelle ich nebeneinander die Reihe der Verbindungen welche *F. Fichter*, *J. Fröhlich* und *M. Jalon* zum Aminotolyldithiol führten



und die Reihe der von mir verwendeten Reaktionsprodukte:



so lässt sich der Unterschied ohne Weiteres erkennen: im ersten Fall wurde die Xanthogenierung in Orthostellung zu einer Sulfogruppe durchgeführt, im zweiten in Orthostellung zu einer Disulfidgruppe: die erste Reaktion lässt sich durchführen — was auch in meiner Untersuchung über Dithiobrenzcatechin gezeigt wird — die zweite aber in der angegebenen Weise *nicht*.

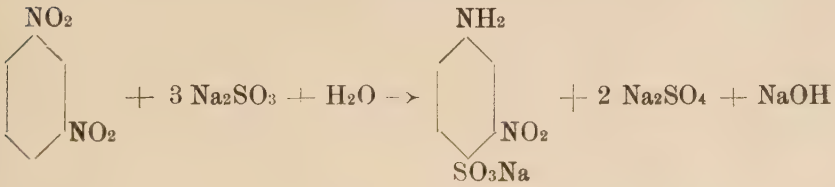
Das Resultat meiner Arbeit wäre also nicht die Darstellung eines Tolyl-o-dithiols, sondern die Erkenntnis, dass die Einführung einer SHgruppe in Orthostellung zu einer vorhandenen Disulfidgruppe mit Hilfe der *Leuckart*'schen Reaktion nach den früher beschriebenen Anordnungen *nicht* durchführbar ist.

o-Dithiobenzol (Dithiobrenzcatechin).

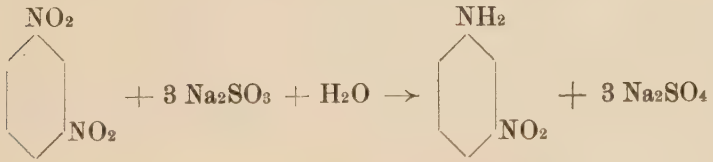
Zum Zweck der Darstellung des Dithiobrenzcatechins habe ich, wie bei der Darstellung des Tolyldithiols die *Leuckart'sche Reaktion* anzuwenden gesucht, indem ich von der o-Anilinsulfosäure ausging.

Die Gewinnung der letztern gelingt am besten nach der, von *R. Nietzki* und *Helbach* [1]) ausgeführten Methode der Darstellung von m-Nitranilinsulfosäure aus m-Dinitrobenzol.

Letzteres wird in heisser neutraler Natriumsulfitlösung aufgelöst und geht dadurch über in das Natriumsalz der m-Nitranilinsulfosäure:



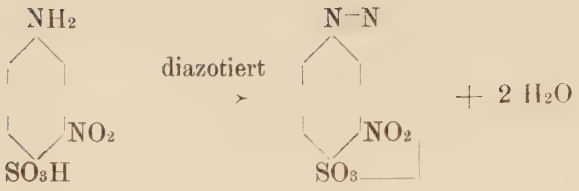
daneben entsteht auch m-Nitranilin in geringer Menge.

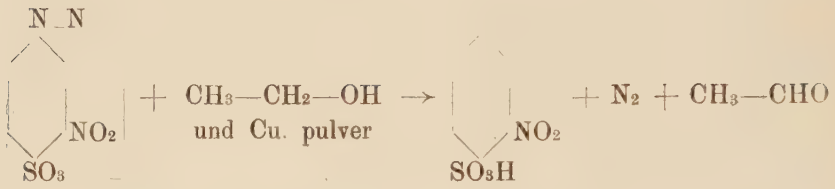


Säuert man die dunkle Reaktionsflüssigkeit mit heisser konzentrierter Salzsäure (d = 1,19) an, so wird die m-Nitranilin-p-sulfosäure in Freiheit gesetzt.

Die reine, durch Lösen in Natronlauge vom beigemengten m-Nitranilin befreite m-Nitranilin-p-sulfosäure wird in wässriger Lösung diazotiert und das Diazoniumanhydrid durch Eintragen in heissen Aethylalkohol reduziert, so dass o-Nitrobenzolsulfosäure entsteht.

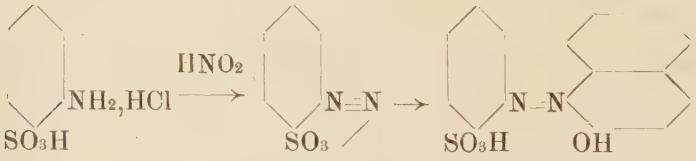
[1]) Ber. 29. III Seite 2448 und *Helbach* Inaug. Diss. Basel 1896.



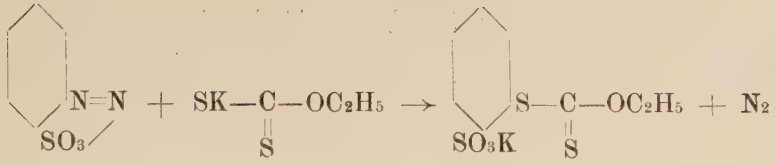


Die Reduktion der o-Nitrobenzolsulfosäure mit Stannochlorid und Salzsäure führt schliesslich zur o-Anilinsulfosäure, die auf diesem Wege rein und frei von Isomeren erhalten wird.

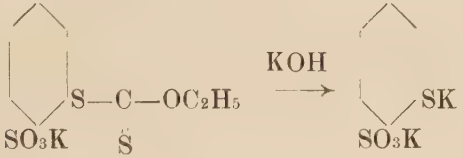
Wird das o-Anilinsulfosäurechlorhydrat in wässriger Suspension mit Natriumnitrit diazotiert, so bildet sich ein fester Diazoniumkörper, der mit β-Naphtollösung einen ziegelroten, in Schwefelalkali mit roter Farbe löslichen Naphtolfarbstoff ergibt. An der Nüance des erhaltenen Farbstoffs lässt sich die Reinheit der o-Anilinsulfosäure beurteilen.

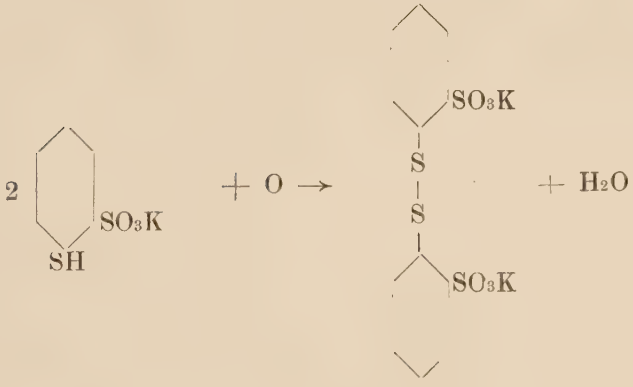


Lässt man das Diazosulfosäureanhydrid auf eine konzentrierte, auf etwa 70° erwärmte wässrige Lösung von Kaliumxanthogenat einwirken, so wird neben o-Phenolsulfosäure das Xanthogenestersalz der Diazobenzolsulfosäure gebildet.

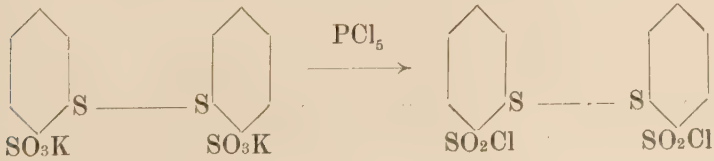


Mit wässriger Kalilauge lässt sich das Xanthogenestersalz zum Kaliumsalz der o-Thiophenolsulfosäure verseifen, aus welchem beim Ansäuern mit Salzsäure die o-Thiolsulfosäure frei wird. Ihre Salze verwandeln sich bei Luftzutritt leicht in die Salze der o-Di-Phenyl-disulfiddisulfosäure.

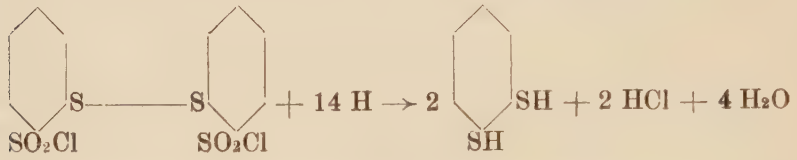




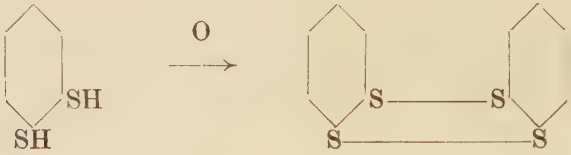
Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid erhält man aus dem Salz glatt das o-Di-Phenyldisulfiddisulfochlorid.



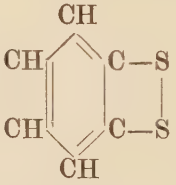
Das farblose o-Di-Phenyldisulfiddisulfochlorid geht durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in das Dimerkaptan über, das im Kohlendioxydstrom mit Wasserdampf überdestilliert werden kann.



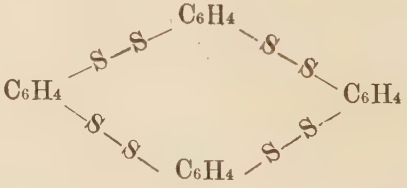
Oxydationsmittel verwandeln das Dithiobrenzcatechin in ein Polysulfid, das dann seinerseits in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.



Es erscheint darum fraglich, ob man ihm die eben angegebene Formel erteilen soll, oder ob eine monomolekulare Formel mit innerer Disulfidbindung

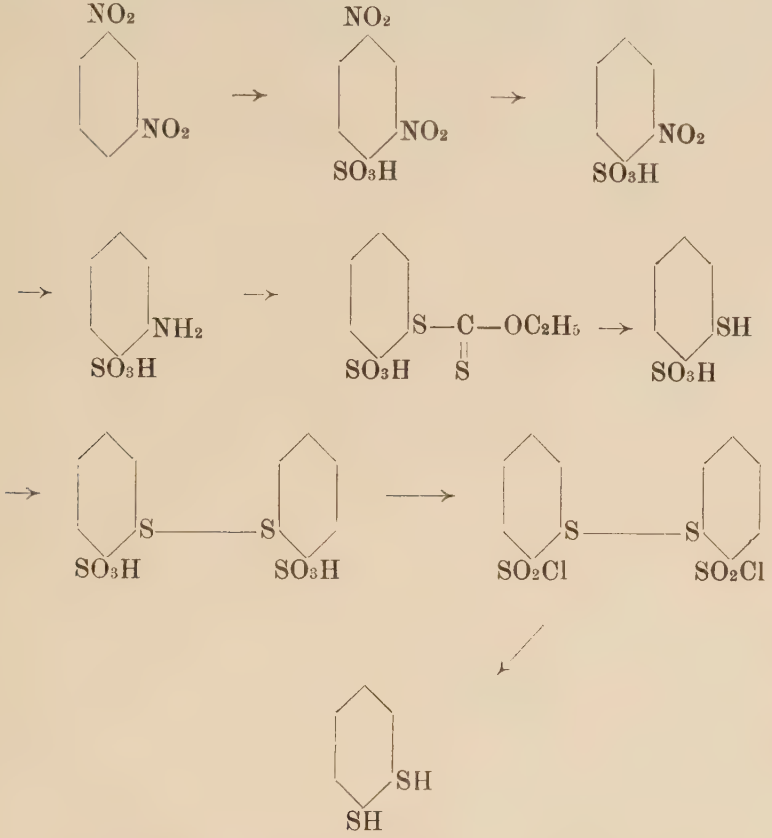


oder im Gegenteil eine höhermolekulare Formel mit einer ganzen Kette von Disulfidresten etwa nach



der richtigere Ausdruck für die Konstitution des amorphen schwerlöslichen „o-Phenylendisulfids“ ist.

Die Reihe von Reaktionen, die mich hier zur Bildung des echten Phenylen-o-dithiols oder Dithiobrenzcatechins führte, ist durch folgende Reihe von Formeln nochmals kurz zusammengefasst.

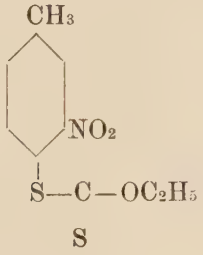


Es handelt sich also um eine Reihe einfacher Reaktionen, die auch meistens glatt verlaufen: nur bei der *Leuckart*'schen Reaktion hat man mit der Tatsache zu rechnen, dass immer ein mehr oder weniger grosser Anteil der o-Diazobenzolsulfosäure unter Bildung von o-Phenolsulfosäure verloren geht. Auf alle Fälle bestätigen meine Erfahrungen den Satz, dass die Darstellung von aromatischen Dithiolen durch eine Kombination der *Leuckart*'schen Reaktion und der Reduktion von Sulfochloriden erreicht werden kann, wobei als Ausgangsmaterial o-Amidosulfosäuren zu dienen haben.

Ich habe es bei meiner Untersuchung unterlassen müssen, die Natur des erhaltenen Dithiobrenzcatechins und seiner Abkömmlinge näher zu studieren. Herr Prof. *Gattermann* in Freiburg, der mit mehreren Mitarbeitern das Studium des Dithiobrenzcatechins begonnen hat und den Körper auf einem ganz andern Weg darstellt, ersuchte Herrn Prof. *F. Fichter* ihm diesen Teil des Gebietes zu überlassen.

EXPERIMENTELLER TEIL I.

1. Darstellung des Xanthogensäureaethylesters des m-Nitrotoluidins.



Zum Zweck der Diazotierung des roten m-Nitrotoluidins (Smp. 114°) werden 40 gr. Base in 200 cm³ 95 %igem Aethylalkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. In die heisse rote Lösung werden 55 cm³ conz. Salzsäure (d=1,19) zugegeben und unter Umschütteln rasch abgekühlt. Es scheiden sich die hellgelben Blättchen des m-Nitro-toluidinchlorhydrates fein verteilt aus. Diesen Brei spühlt man aus dem Kolben mit 80 cm³ Aethylalkohol in einen Diazotierstutzen, in welchem zweckmässig ein Rührer angebracht ist. Sodann lässt man tropfenweise in den, auf etwa — 10° C abgekühlten Kristallbrei, eine wässrige Lösung von 20 gr. Natriumnitrit (gelöst in 25—30 cm³ Eiswasser) unter kräftigem Rühren einlaufen.

Ziemlich rasch tritt Auflösung der Emulsion zu einer klaren, etwas gelb gefärbten Lösung ein, während sich am Boden das, in Alkohol unlösliche Kochsalz ausscheidet. Mit alkalischer β-Naphtollösung erhält man einen blutroten Farbstoff, der sich in conz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst.

Die kalte Diazoniumlösung wird nun mit etwa 75 cm^3 doppeltnormaler kalter Natriumkarbonatlösung versetzt, bis sie beinahe neutral reagiert, um die überschüssige Salzsäure abzustumpfen, welche das Kaliumxanthogenat zerstören würde. Ist die Diazoniumlösung nicht genügend gekühlt worden, so färbt sie sich violett, infolge der Bildung von Azokörpern aus nebenher entstehendem Nitrokresol.

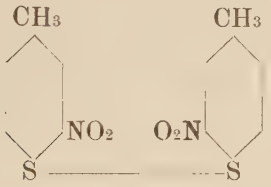
Die Diazoniumlösung, welche die Haut stark braun färbt, wird rasch filtriert und zu einer, auf 70—75° C erwärmten wässrigen Lösung von 55—60 gr. xanthogensaurem Kalium (gelöst in 750—1000 cm^3 Wasser) unter mässig raschem Umrühren (in Portionen von 10—20 cm^3) zulaufen gelassen, so dass am Anfang fortwährend kleine Detonationen entstehen. Es entsteht zunächst eine gelbe Emulsion des Diazoniumxanthogenats, das sich unter Stickstoffentwicklung bald in den Nitrotolylxanthogensäureaethylester verwandelt, ein gelbes Öl, welches durch die Wärme etwas braun gefärbt wird. Sowie etwas Öl entstanden ist, hören die Detonationen allmälig auf.

Gelegentlich wurde bei einem Versuch die Diazoniumlösung mit auf unter 0° abgekühlter wässriger Xanthogenatlösung zusammengebracht. Im ersten Moment erfolgte keine sichtbare Reaktion. Bei kleiner Erschütterung aber oder lokaler innerer Erwärmung setzte die Reaktion plötzlich ein und steigerte sich mit explosionsartiger Heftigkeit bis zur Zertrümmerung des Becherglases. Nach Abkühlung der überstehenden wässrigen Lösung wird das schwere, braune Öl mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Natriumkarbonatlösung kräftig durchgeschüttelt und sodann etwa fünf mal mit Wasser ausgewaschen und so von überschüssigem xanthogensaurem Kalium, sowie von eventuell entstandenen Phenolen gereinigt und befreit. Man trocknet die filtrierte ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat und erhält nach Abdestillieren des Äthers den ziemlich beständigen braunen Xanthogensäureaethylester. Aus 40 gr. Base konnten 66 gr. Ester gewonnen werden.

Ich versuchte den Ester durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigen. Allein das Öl ist schwer mit Wasserdampf überzutreiben,

und während der langen Operation wird es zu einem grossen Teil unter Bildung dunkler Harze zersetzt. Ein anderes Reinigungsverfahren (Destillation in einem Vaccuum bei 11 mm) scheiterte an Zersetzung des Öls bei 95 °.

2. Verseifung des Xanthogensäureaethylesters und Oxydation des entstandenen 3-Nitrotolyl-4-thiols zum Di-3-Nitrotolyl-4-disulfid.



5 gr. Kaliumhydroxyd gelöst und zum Teil suspendiert in 10 + 15 = 25 cm^3 Aethylalkohol, werden zu 8 gr. Xanthogensäureaethylester zugesetzt. (Die Anwendung von mehr Kaliumhydroxyd verringert die Ausbeute). Unter starker Erwärmung entsteht beim Durchschütteln eine gelbbraune Lösung, welche man etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt und von Zeit zu Zeit durchschüttelt. Hiedurch wird der Xanthogensäureaethylester verseift. Nach beendeter Verseifung gibt man 80 cm^3 Wasser und 20 cm^3 conz. Ammoniumhydroxydlösung zu. Es bildet sich eine hellbraune, trübe Lösung, verunreinigt durch etwas unverseiften Ester und bei der Verseifung entstandene schwarze Harze. Diese Emulsion gibt man sofort in eine, etwa 300 cm^3 fassende Saugflasche und leitet etwa 40—60 Min. lang einen mässigstarken Luftstrom durch, bis sich schon etwas gelber Niederschlag an den Wänden abgesetzt hat, der die Harze dabei festhält. Hierauf wird die Lösung durch ein mit Wasser benetztes Faltenfilter filtriert. Als Filtrat erhält man eine fast klare, braune, bitter schmeckende Lösung (welche mit Bleiacetatlösung ein orangegelbes Bleimerkaptid ergibt), in die man weiter Luft (unter Zu-

satz von etwas Wasserstoffsuperoxyd, 3%ig) bei einer Temperatur von 14—18° etwa 3—6 Stunden lang einleitet. Zuerst scheiden sich gelbe amorphe Flocken des Disulfids ab, welche bei weiterem Lufteinleiten kristallinisch werden und ein hellgelbes Pulver darstellen, welches nach Absaugen und Auswaschen mit Wasser auf Tontellern bei Zimmertemperatur (15—25°) getrocknet wird. Höher soll beim Trocknen vorerst nicht erwärmt werden, weil sonst Sinterung und Zusammenschmelzen zu einer braunen harzähnlichen Masse eintritt. Das nach sechsstündigem Lufteinleiten zurückbleibende Filtrat enthält nur noch wenig Merkaptan und beim Stehenlassen bilden sich aus dem eventuell noch ausgeschiedenen Disulfid leicht harzige gelbbraune Klumpen. Durch Zusatz von conzentrierter Kochsalzlösung zum Filtrat kann noch eine geringe Ausscheidung eines etwas harzigen Niederschlags bewirkt werden, welcher durch Lufteinleiten scheinbar kristallinisch wird, aber beim Trocknen verharzt.

Aus 8 gr. Öl wurden durchschnittlich 1,3—1,4 gr. Rohdisulfid erhalten.

Das Rohdisulfid wurde aus wasserfreiem Benzol drei Mal umkristallisiert. Man erhält gelbe, in Büscheln angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 173—174°, welche beim Trocknen verwittern.

1,0465 gr. Substanz ergaben auf 150° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt einen Gewichtsverlust von 0,0190 gr. = 1,81% Benzol, statt des theor. Wertes von 1,883% Benzol. Die Kristalle kristallisieren daher mit 1 Mol. Kristallbenzol.

In conzentrierter Schwefelsäure sind dieselben mit gelbbrauner Farbe löslich.

Mit der analysenreinen Substanz wurden folgende Analysen ausgeführt:

I. 0,1482 gr. Substanz gaben 0,2743 gr. CO_2 und 0,0556 gr. H_2O.

II. 0,2259 gr. „ „ 0,4161 gr. „ „ 0,0756 gr. „

III. 0,1940 gr. Substanz gaben 14,6 cm^2 N_2 bei 17° und 739 mm über 50%iger KOHlösg.

IV. 0,1674 gr. Substanz gaben nach *Carius* 0,2274 gr. $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$; Mol. Gew. = 336,32		Gef. I.	II.	III.	IV.
C	49,95 %	50,47 %	50,23 %	—	—
H	3,60 %	4,20 %	3,75 %	—	—
N	8,34 %	—	—	8,61 %	—
S	19,06 %	—	—	—	18,66 %

Molekulargewichtsbestimmung des Di-3-Nitrotolyl-4-disulfids ausgeführt nach der ebullioscop. Methode der Siedepunktserhöhung nach Beckmann.

Angewandt 0,2014 gr. Substanz.

Ber. nach der Formel

$$M = K \frac{S}{\triangle L}$$

Der Konstanten K für Benzol kommt der Wert 2610 zu.

Substanzmenge S = 0,2014 gr.

Menge Lösungsmittel L = 20,10 gr. Benzol

Siedepunktserhöhung $\triangle$ = 0,073°

II Stand des Therm. = 4,020

I „ „ „ = 3,947

$\triangle$ = 0,073

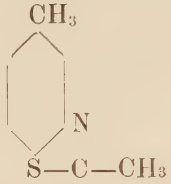
$$\triangle L = \frac{20{,}10 \times 0{,}073}{1{,}46730}$$

$$\frac{0{,}2014 \times 2610}{525{,}654}$$

525,654 : 1,4673 = **357** = gef. Mol. Gew.

Differenz = 6—7 %; **336,2** = ber. Mol. Gew.

3. Darstellung des μ-Methyl-m-Toluthiazols aus dem Di-3-Nitrotolyl-4-disulfid.



15 gr. Zinkstaub trägt man langsam in einen, mit Steigrohr versehenen Kolben ein, in welchem sich eine Mischung von 5,0 gr. Nitrodisulfid und 35 cm³ Eisessig befinden. Hat sich bei gelindem Erwärmen alles Disulfid gelöst, so versetzt man die Lösung mit 20 cm³ Essigsäureanhydrid und erhält etwa 2—3 Stunden in gelindem Sieden. Die erhaltene gelbliche Lösung wird mit Wasser und dann mit Natriumkarbonatlösung im Überschuss versetzt und mit Wasserdampf ein farbloses Öl übergetrieben. Das chinolinartig riechende Öl wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat (sicc.) getrocknet, und der Äther abdestilliert. Zurück bleiben etwa 2,7 gr. des etwas gelb gefärbten Thiazols.

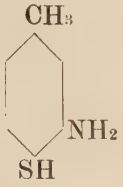
Zur weitern Reinigung wird dasselbe der fraktionierten Destillation unterworfen. Das reine Thiazol geht bei 264—267° bei 749 mm als farbloses Öl in die Vorlage. In Eiswasser abgekühlt, erstarrt das Öl und bildet hübsche Rhomboederkristalle vom Schmelzpunkt 15—16°. Die alkoholische Lösung lässt beim Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure, ein in weissen Nadeln kristallisierendes Chloroplatinat ausfallen. An der Luft färbt sich das Thiazol infolge von Oxydation rot.

Mit dem farblosen Thiazol wurden Schwefelbestimmungen ausgeführt:

I. 0,2419 gr. Öl gaben 0,3596 gr. $BaSO_4$
II. 0,1781 „ „ 0,2596 „ „

Ber. f. C_9 H_9 NS	Gef. I	II.
S 19,65 %	20,41 %	20,01 %

4. Reduktion des Di-3-Nitrotolyl-4-disulfids zum 3-Aminotolyl-4-thiol (Zinndoppelsalz).

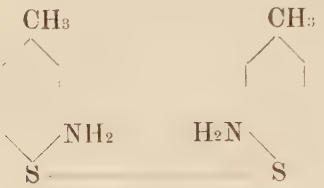


5 gr. fein gepulvertes Rohnitrodisulfid werden in einem 1 l. fassenden Erlenmeyerkolben mit Steigrohr mit 40 gr. granuliertem Zinn und 90 cm^3 conz. Salzsäure (d=1,19) zusammengebracht und allmälig auf freier Flamme unter häufigem Umschütteln etwa 10 Min. lang erwärmt, wobei etwas Schwefelwasserstoff entweicht. Man erhält zunächst eine grünlichgelbe Lösung, auf welcher noch neben etwas Harz und Verunreinigungen des Zinns unangegriffenes Disulfid herumschwimmt. Nimmt man weniger Salzsäure als hier vorgeschrieben, so bildet sich allmälig ein braunes, schmieriges Öl, welches erst mit viel conz. Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden kann. Zur Vollendung der Reduktion gibt man noch 15—20 gr. Zinn und 25—35 cm^3 conz. Salzsäure zu und erhitzt noch ungefähr 25 Min. lang. Das Ende der Reduktion gibt sich durch die Bildung einer beinahe farblosen und klaren Lösung zu erkennen.

Man filtriert rasch durch ein Stückchen Leinwand von den Resten des Zinns ab und bekommt beim Abkühlen farblose Nadeln des Zinndoppelsalzes des 3-Aminotolyl-4-thiols, welche beim Trocknen etwas gelblich werden.

Erhalten wurden etwa 9,2 gr. Zinndoppelsalz vom Schmelzpunkt 163 °.

5. Darstellung des Di-3-aminotolyl-4-disulfids aus dem Zinndoppelsalz des 3-Aminotolyl-4-thiols.



Das fein gepulverte gelblichweisse Zinndoppelsalz wird in einem Schüttelzylinder mit einem Überschuss von ziemlich konzentrierter Natronlauge (etwa 250 gr. Natriumhydroxyd gelöst in 500 cm^3 Wasser) versetzt, um die Zinnsäure in Lösung zu bringen. Zu der gelben, klaren Lösung setzt man unter ständigem Abkühlen und Umschütteln kleine Mengen einer 3 %igen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Die Lösung trübt sich unter Ausscheidung gelbweisser Flocken, des Amidodisulfids. Das Produkt wird in Äther aufgenommen und liefert eine hellgelbbraune Lösung. Das Versetzen mit Wasserstoffsuperoxydlösung und Extrahieren mit Äther wird nun so lange fortgesetzt (etwa 4—5 mal) bis sich keine Trübung mehr zeigt und die Lösung fast farblos erscheint. Die ätherische Lösnng wird durch Waschen mit Wasser von Alkali befreit mit Natriumsulfat getrocknet, und der Äther abdestilliert. Es bleibt ein dunkelgelbes dickflüssiges Öl zurück, welches nach 24 stündigem Stehen zur Kristallmasse erstarrt; dieselbe ist schwer löslich in Wasser und Petroläther, leichter löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig etc. Aus 23 gr. Zinndoppelsalz wurden etwa 4,5 gr. dieser Masse erhalten.

Zur Reinigung wird das rohe Di-3-Amidotolyl-4-disulfid in 15 cm^3 Alkohol in der Wärme gelöst und durch Zusatz von 5 cm^3 conz. Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt, das sich beim Abkühlen in gelblich-weissen Kristallen abscheidet. Wenn das Salz dann noch einmal aus mit Salzsäure vermischtem Alkohol kristallisiert wird, so erhält man farblose Nädelchen, welche nach dem Trocknen im Exsiccator bei 213° unter Zersetzung schmolzen.

Mit dem farblosen trockenen Di-3-Aminotolyl-4-disulfidchlorhydrat wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche folgende Zahlen ergab.

0,1967 gr Substanz gaben 0,1592 gr. AgCl.

Ber. f. C_{14} H_{16} N_2 S_2, 2 HCl — Mol. Gew. = 349,28.

Cl = 20,29 % — Gef.: 20,02 %.

Beim Verarbeiten grösserer Mengen lässt sich die geschilderte Methode insofern vereinfachen, dass man die ätherische Lösung sofort nach dem Verjagen des Äthers mit Alkohol und conz. Salzsäure fällt, die schwach gelblich gefärbte Kristallmasse absaugt und mit salzsäurehaltigem Alkohol auswäscht: sie ist dann zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

Will man aus dem reinen Chlorhydrat das Di-3-Aminotolyl-4-disulfid darstellen, so löst man das Salz in Aethylalkohol (was ziemlich schwer geht) am Rückflusskühler auf dem Wasserbad auf und neutralisiert mit verdünnter Natronlauge. Aus der klaren hellgelben Lösung scheiden sich, durch Reiben begünstigt, beim Erkalten gelbe Kristalle des Amidodisulfids aus, welche im Exsiccator getrocknet einen Schmelzpunkt von 63—64° C. aufweisen. Dieselben sind aus Aethylalkohol zu kristallisieren und nehmen bei dieser Operation Kristallalkohol auf.

1,3022 gr. Substanz ergaben nach längerem Erhitzen auf 65—70° eine Gewichtsverminderung von 0,0994 gr.

Ber. f. ½ Mol. Kristallalkohol. — Gef.

7,69 % — 7,63 % Alk.

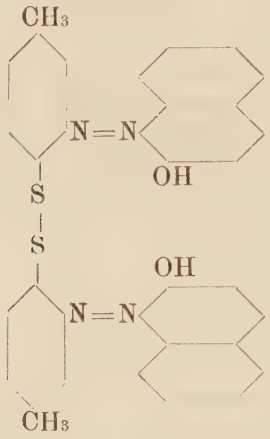
Die Kristalle enthalten daher ½ Mol. Kristallalkohol.

Die trockene, analysenreine und kristallalkoholfreie Substanz vom Sm. P. 71° ergab folgende Werte:

0,1340 gr. Subst. gaben 0,2975 gr. CO_2 und 0,0710 gr. H_2O.
0,1175 gr. Subst. gaben 10,2 cm^3 N_2 bei 749 mm, 16° C. u. 50 %iger KOH.
0,1305 gr. Subst. ergab 0,2217 gr. $BaSO_4$.

Ber. f. C_{14} H_{16} N_2 S_2	Gef.
C 60,75 %	60,55 %
H 5,84 %	5,93 %
N 10,16 %	10,11 %
S 23,20 %	23,32 %

6. β-Naphtolfarbstoff aus dem diazotierten Di-3-Aminotolyl-4-disulfid.



2,2 gr. des reinen Di-3-Aminotolyl-4-disulfidchlorhydrates werden in 20 cm³ absolutem Aethylalkohol suspendiert, 1 cm³ conz. Salzsäure (d = 1,19) zugesetzt und allmälig unter Kühlung (−8°) und kräftigem Umrühren 3,0 gr. frisch bereitetes Aethylnitrit zugesetzt.

(Wird die Reaktion in wässriger Lösung mit Natriumnitrit ausgeführt, so erhält man ölige Nebenprodukte. Zudem tritt ein Geruch auf, der an Benzaldehyd erinnert, und der vermutlich auf das entsprechende Diazosulfid zurückzuführen ist.)

Die Diazotierung geht ziemlich langsam; schliesslich wird eine klare, etwas hellgelb bis bräunlich gefärbte Diazoniumlösung erhalten, die mit Natriumkarbonatlösung neutralisiert wird. Die neutrale Diazoniumlösung, zu einer alkalischen Lösung von 2 gr. β-Naphtol (gelöst in 80 cm³ Natronlauge 2-fach normal) in der Kälte zugesetzt liefert den Azokörper in Form eines braunroten Niederschlags, der sich beim Zusatz von conz. Kochsalzlösung noch vermehrte. Nach zweitägigem Stehen, wobei die Ausscheidung kristallinisch wird, wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und das Produkt dann im Exsiccator getrocknet. Da das rote Pulver in Aethylalkohol nur sehr schwer löslich ist, so wurde dasselbe aus Eisessig umkristallisiert und so als dunkelrotes kristallinisches Pulver erhalten, das mit conz. Schwefelsäure eine violettrote Lösung ergibt, aus welcher bei Wasserzusatz scharlachrote Flocken ausfallen, die sich in mehr Wasser wieder auflösen.

Der Farbstoff schmolz über 300° unter Zersetzung.

Die Schwefelbestimmung ergab folgende Werte.

0,1382 gr. Subst. ergab 0,1081 gr. $BaSO_4$.

Ber. f. $C_{14}\ H_{12}\ S_2\ N_4$; $C_{20}\ H_{14}\ O_2$	Gef.
S = 10,93 %	10,74 %

---

7. Versuch der Darstellung des Xanthogensäureaethylesters aus dem diazotierten Di-3-Aminotolyl-4-disulfid.

5,1 gr. des Di-3-Aminotolyl-4-disulfidchlorhydrats suspendiert in 90 cm^3 absolutem Aethylalkohol und 3 cm^3 Salzsäure (1,19) werden in einen kleinen Diazotierstutzen gespült, in welchem ein guter Rührer angebracht ist. Unter starker Kühlung (—8°) lässt man in grössern Zeitabschnitten einige Tropfen einer frisch bereiteten Aethylnitritlösung zutropfen. (Mit wässriger Natriumnitritlösung erhält man braunrote harzige Öle.) Kondenswasser an der innern Gefässwand soll möglichst beseitigt werden, da hiedurch die Bildung von Nebenprodukten begünstigt wird. Die Diazotierung, welche ziemlich langsam verläuft (3—4 St.) kann als beendet betrachtet werden, wenn alles Disulfid gelöst ist und Jodstärkepapier nach einiger Zeit noch gebräunt wird. Hierauf giesse man die filtrierte, kalte, gelbbraune Diazoniumlösung zu einer auf 70—80° erwärmten wässrigen Lösung von 12 gr. Kaliumxanthogenat (in 800 cm^3 Wasser). Ohne die früher beschriebenen Detonationserscheinungen scheidet sich unter Stickstoffentwicklung ein gelbbraunes Öl ab, welches in Äther aufgenommen, mit Natriumkarbonatlösung und zuletzt mit Wasser gewaschen wird. Die gelbe ätherische Lösung wird nach Trocknen mit Natriumsulfat von Äther befreit, sodass ein gelbbraunes Öl zurückbleibt, von welchem 4,2 gr. erhalten werden konnten. Eine weitergehende Reinigung des bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständigen Öls etwa durch Destillation, konnte infolge Zersetzung nicht erzielt werden.

Mit conz. Schwefelsäure gibt das Öl eine violette Lösung.

---

8. Verseifung des Öls aus dem Di-3-Aminotolyl-4-disulfid.

Das oben beschriebene Öl wurde nun wie folgt verseift. 5 gr. des Öls werden mit einer feinen Suspension von 12 gr. Kaliumhydroxyd in 80 cm^3 Aethylalkohol unter starkem Umschütteln zusammengebracht. Das Reaktionsgemisch, welches sich dabei erwärmt, wird etwa 10 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad in mässigem Sieden erhalten, wobei ein zeitweises Umschütteln günstig wirkt. Ausser der Verseifung des Öls tritt durch das entstandene Kaliumsulfid und Kaliumsulfhydrat Reduktion der Disulfidverbindungen zum Merkaptan ein, dessen Kaliumsalz jedoch noch mit Harzen verunreinigt erhalten wird. Nach beendeter Verseifung wurde das Reaktionsprodukt mit 100 cm^3 Wasser versetzt, um das vermutliche Dimerkaptankaliumsalz in Lösung zu bringen und von Verunreinigungen abfiltriert. Unter Einleiten von Leuchtgas in den Kolben wird nun der Alkohol mit Hilfe eines Wasserdampfstromes abdestilliert. Die wässrige gelbbraune Lösung lässt man im Leuchtgasstrom erkalten. (Das Leuchtgas hat den Zweck, die stark alkalische Lösung vor Oxydation zu schützen). Nach dem Erkalten versetzt man mit wenig Zinkstaub und säuert mit etwa 25 cm^3 kalter verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) an, so dass die Flüssigkeit auf Lackmus sauer reagiert, wobei sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein gelbliches Öl, das die Lösung trübt, abscheidet. Gleich darauf wird im Leuchtgasstrom ein kräftiger Wasserdampfstrom eingeleitet, bis die Lösung sich geklärt hat. Durch den Kühler geht ein farbloses Öl, welches in der gekühlten Vorlage, in kristallinischen leichten farblosen Massen erstarrt, die einen stark merkaptanartigen Geruch aufweisen. Das gelbe Produkt ist leicht löslich in Äther und Aethylalkohol. Das Destillationsprodukt wird nun ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und vom vorerst getrockneten Äther befreit. Zurück bleiben etwas gelbliche, kristalline Schuppen. Diese werden in mit Schwefelsäure gefülltem Exsiccator getrocknet, wobei ein Teil sich verflüchtigt und die Schwefelsäure violettblau färbt. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt etwa bei 33°. Die getrockneten Blättchen lösen sich in Alkohol und geben mit Bleiacetatlösung eine gelbe Fällung.

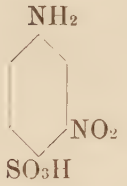
Die getrockneten Blättchen wurden zu Schwefelbestimmungen benützt und konnten folgende Zahlenwerte erhalten werden.

I. 0,0877 gr. Substanz ergab 0,1632 gr. $BaSO_4$.
II. 0,1222 gr. „ „ 0,2371 gr. $BaSO_4$.

Ber. für $C_7 H_8 S$	Gef. I	II
S = 25,82 %	25,55 %	26,64 %

Das vorliegende Produkt ist also nichts anderes als *p-Tolylmerkaptan.*

EXPERIMENTELLER TEIL II.



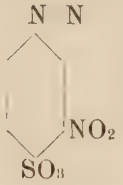
9. Darstellung von m-Nitranilinsulfosäure nach R. Nietzki und Helbach. [1])

Zu einer zum Sieden erhitzten neutralen Lösung von 200 gr. entwässertem Natriumsulfit in 800 cm³ Wasser (welche zum Neutralisieren vorher mit Schwefelsäure versetzt wurde, bis Phenolphtaleïn nicht mehr gerötet wird) gibt man allmälig unter Turbinieren 65 gr. festes m-Dinitrobenzol zu. Es bildet sich ein gelbes Öl, das sich in der Hitze auflösen muss. Ist alles m-Dinitrobenzol in Reaktion getreten, so giesst man die rotbraune Lösung heiss zu 4—500 cm³ conz. heisser Salzsäure (d = 1,19) und lässt erkalten. Nach dem Erkalten kristallisiert die m-Nitranilin-p-sulfosäure in gelbbraunen, in Wasser schwer löslichen Blättchen aus. Zur Reinigung wird die rohe m-Nitranilin-p-sulfosäure in Natriumhydroxydlösung aufgelöst. Dabei bleibt eine kleine Menge von Kriställchen zurück, die sich durch ihren Schmelzpunkt (108 statt 109°) und durch ihr ganzes Verhalten (keine saure Reaktion der wässrigen Lösung) als m-Nitranilin erkennen liessen.

Die Reinheit der aus der alkalischen Lösung wieder gefällten m-Nitranilin-p-sulfosäure lässt sich durch die Nüance des, beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtollösung erhaltenen Azofarbstoffs kontrollieren.

[1]) Ber. 29. III. Seite 2448.

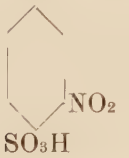
10. Diazotierung der m-Nitranilin-p-sulfosäure.



Die braune Lösung des Natriumsalzes der m-Nitranilin-p-sulfosäure (100 gr. der hellbraunen, trockenen etwa 60—70 %igen m-Nitranilin-p-sulfosäure in einer Lösung von 20 gr. Natriumhydroxyd und 500 cm^3 Wasser in der Wärme aufgelöst) — ich verwendete zu meinen Versuchen auch ein technisches, von den Hoechster Farbwerken stammendes Präparat, das mir Hr. Prof. *R. Nietzki* in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte — lässt man, nachdem die Verunreinigungen und das in Natriumhydroxyd unlösliche m-Nitranilin abfiltriert sind, gleichzeitig mit einer Lösung von 33 gr. Natriumnitrit in 50 cm^3 Wasser, unter 0° abgekühlte verdünnte Schwefelsäure (45 gr Schwefelsäure (96 %) + 380 cm^3 Wasser) welche durch eine Turbine kräftig gerührt wird, mässig rasch hineinlaufen. Es entsteht bald ein gelbroter Niederschlag der Diazonitrobenzolsulfosäure, über welchem sich etwas Schaum ansammelt, der durch Ätherzusatz sofort beseitigt wird. Die Reaktion muss so geleitet werden, dass am Ende sich sowohl überschüssige Schwefelsäure, als freie salpetrige Säure nachweisen lässt, und nimmt etwa $^5/_4$ Stunden in Anspruch. Ist die Diazotierung, welche ziemlich glatt verläuft beendet, so wird die feste hellbraune Diazoniumverbindung gründlich abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf dem Tonteller bei etwa 20—25° einigermassen getrocknet, so dass das Produkt sich nicht mehr feucht anfühlt. Aus 100 gr. techn. Sulfosäure wurden 100 gr. beinahe trockene Diazoniumverbindung erhalten. Aus dem Filtrat konnte durch Versetzen mit konzentrierter Kochsalzlösung keine weitere Diazonitrobenzolsulfosäure mehr abgeschieden werden.

Die Diazonitrobenzolsulfosäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, verpufft als trockenes Pulver beim Erhitzen auf dem Platinblech und gibt mit alkalischer β-Naphtollösung einen roten Farbstoff.

11. Entamidierung der Diazonitrobenzolsulfosäure zur o-Nitrobenzolsulfosäure.

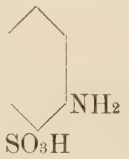


100 gr. getrocknete, fein gepulverte Diazonitrobenzolsulfosäure werden allmälig in, auf 60—70° C erwärmten 100 %igen Aethylalkohol (500—600 cm^3) eingetragen, in welchem etwa 40—50 gr. ziemlich trockenes, frisch gefälltes Kupferpulver (aus 250 gr. Kupfersulfat + 5 aq + 65 gr. Zinkstaub und 3 L. Wasser heiss) aufgeschlemmt ist.

Es findet eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt, und gleichzeitig macht sich der scharfe Geruch des Acetaldehyds geltend. Nachdem aller Diazoniumkörper zur Reaktion gebracht worden ist, erwärmt man die Lösung bis zum Sieden, etwa 15 Min. lang auf dem Wasserbad, filtriert vom Kupferpulver heiss ab und dampft das klare, braune Filtrat auf dem Wasserbad unter Umrühren zur Trockne ein. Der Aldehyd, sowie unveränderter Alkohol entweichen rasch. Zurück bleibt eine erdbraune, krümmelig bröcklige Masse, die o-Nitrobenzolsulfosäure neben gelegentlich auskristallisierenden Kupferverbindungen.

Aus 100 gr. Diazonitrobenzolsulfosäure konnten 90 gr. dieser braunen Masse erhalten werden.

12. Reduktion der o-Nitrobenzolsulfosäure zur o-Anilinsulfosäure (Zinndoppelsalz).



100 gr. der fein zerkleinerten rohen o-Nitrobenzolsulfosäure werden in grösseren Portionen (10—20 gr.) zu einer, in einer 2 L. fassenden

Porzellanschale auf dem Wasserbad auf etwa 60—70° erwärmten Auflösung von 300 gr. Zinnchlorür + 2aq in 320 cm^3 Salzsäure (d = 1,19) und etwas metallischem Zinn unter Umrühren zugegeben. Es tritt unter Wärmeentwicklung die oft stürmische Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe ein, unter Bildung einer braunen Lösung. Man erwärmt noch etwa 40 Min. lang auf dem siedenden Wasserbad und lässt die Reaktionsflüssigkeit im Eiswasser erkalten, worauf sich das Zinndoppelsalz der o-Anilinsulfosäure als hellbraune kristalline Masse ausscheidet. Das Salz wird auf einem Leinwandfilter abgesaugt, mit Wasser etwas nachgewaschen und auf dem Tonteller bei 25—30° getrocknet, wodurch man ein hellbraunes Pulver erhält. Lässt man hingegen die Flüssigkeit sich langsam abkühlen, so kristallisieren schöne Nadeln des Zinndoppelsalzes aus. Aus dem Filtrat lassen sich beim Einengen weitere Mengen desselben gewinnen.

100 gr. roher o-Nitrobenzolsulfosäuremasse lieferten nach dieser Methode 95—100 gr. Zinndoppelsalz.

13. Entzinnung des o-Anilinsulfosäure-Zinndoppelsalzes.

100 gr. des trockenen Zinndoppelsalzes werden in einer Porzellanschale durch allmäliges Erwärmen auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwa 30 cm^3 conz. Salzsäure (um das sich ausscheidende Zinnhydroxyd in Lösung zu bringen) in 800—900 cm^3 Wasser gelöst. In die, nach dem Zusatz der Säure schwach grünlich fluoreszierende gelbe, auf 75—85° erwärmte Lösung leitet man solange Schwefelwasserstoff ein, bis das sich ausscheidende schwarze Stannosulfid sich zu Boden setzt. Alsdann lässt man noch einige Zeit absitzen, decantiert die überstehende klare Lösung ab und saugt den Rest durch ein Leinwandpapierdoppelfilter ab.

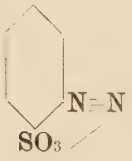
Das gelbe Filtrat wird auf dem Wasserbad vollständig eingedampft, um die überschüssige Salzsäure, in welcher sich das Stannosulfid löst, zu vertreiben bis die sich ausscheidende hellbraune Kristallmasse mässig trocken erscheint. Man löst dann in etwa 1,3 Liter Wasser unter Erwärmen auf 80° wieder auf, leitet wiederum Schwefelwasserstoff ein und filtriert vom sich ausscheidenden Stannosulfid ab. In der

Regel ist die Fällung dann beendet. Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Lösung zinnfrei ist, wird sie mit Tierkohle längere Zeit zum Sieden erhitzt, filtriert und das schwach gelbliche Filtrat bis zur Kristallhautbildung auf dem Wasserbad eingedampft. Es kristallisieren ziemlich rasch schwach rötlich gefärbte sechsseitig begrenzte Blättchen, in Kristallhäufchen angeordnet, aus. Diese werden abgesaugt und das Filtrat weiter eingeengt, wobei sich dasselbe rötlich färbt und weiterhin etwas stärker gefärbte Kristalle liefert, welche aber beim Umkristallisieren mit Anwendung von ziemlich viel Tierkohle wieder farblos werden.

Die Ausbeute betrug 36 gr. reine o-Anilinsulfosäure + $^1/_2$ H_2O.

Bei dem hier ausgearbeiteten und beschriebenen Verfahren wird nur o-Anilinsulfosäure, frei von meta und para Produkten gewonnen: ihre Reinheit kann wieder aus der Nüance des β-Naphtolfarbstoffes am sichersten beurteilt werden.

14. Diazotierung der o-Anilinsulfosäure.



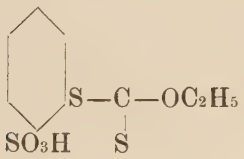
30 gr. der fast farblosen o-Anilinsulfosäure werden in etwa 180—200 cm^3 Wasser (einer stark conzentrierten Lösung) in der Wärme aufgelöst. Nach vollständiger Lösung gibt man 36 cm^3 Salzsäure (d = 1,19) zu und kühlt rasch ab. Es kristallisiert aus der etwas gelbrot gefärbten Lösung das schwach rosafarbige Chlorhydrat in feinen Blättchen aus. Der Kristallbrei wird in einen Diazotierstutzen gebracht, in welchem zweckmässig ein Rührer angebracht ist. Unter Kühlung (0—10°) lässt man eine wässrige Lösung von 13 gr. Natriumnitrit in 50 cm^3 Wasser zutropfen. Das Chlorhydrat

diazotiert sich rasch zu farblosen Blättchen, welche in Wasser in der Kälte ziemlich leicht, in Aethylalkohol hingegen in der Kälte schwer löslich sind. Die Diazotierung ist zu Ende, wenn sich die salpetrige Säure nach längerem Rühren noch nachweisen lässt. Nach Absaugen des Diazoniumsalzes wird dasselbe noch mit verdünntem Aethylalkohol (1 : 3) nachgewaschen.

Die Ausbeute an ziemlich trockenem Diazoniumsalz betrug 32 gr.

---

15. Bildung des Xanthogensäureaethylesters der Diazobenzolsulfosäure.



Nach Bereitung einer wässrigen, auf 70—80° erwärmten Kaliumxanthogenatlösung (2 Mol.) 64 gr. Kaliumxanthogenat in 60 cm³ Wasser wird der Diazoniumkörper (32 gr.) langsam zugegeben, worauf sich unter Stickstoffentwicklung o-Phenolsulfosäure und das Xanthogenestersalz der Benzolsulfosäure bildet. Daneben entstehen Zersetzungsprodukte des Kaliumxantogenats, welche als gelbes Öl auf der wässrigen gelben Lösung schwimmen. Man erwärmt nun noch etwa 10 Min. lang das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad, kühlt die Flüssigkeit und äthert dieselbe drei Mal aus, wodurch die, in Äther löslichen Zersetzungsprodukte entfernt werden.

---

16. Verseifung des Estersalzes.

Die wässrige, gelbe filtrierte Lösung der o-Phenolsulfosäure und des Estersalzes wird nun zu Kaliumhydroxydlösung (45 gr. Kaliumhydroxyd in 80 cm³ Wasser) in einer Porzellanschale zugegeben, worauf sie sich dunkler färbt und in einer Probe sofort ein gelbweisses Bleisalz mit Bleiacetatlösung ergibt. Hat die Kalilauge ihre verseifende Wirkung begonnen, so tritt nach einiger Zeit ein widerlicher Geruch auf, und das Bleisalz färbt sich schon dunkler. Nach etwa 4—5 stündigem Erwärmen ist die Verseifung zu Ende, wobei in einer Probe sofort ein schwarzes Bleisalz, Bleisulfid gefällt wird. In der alkalisch reagierenden Lösung hat sich das Dikaliumsalz der o-Phenolsulfosäure, sowie dasjenige der o-Phenylmerkaptansulfosäure gebildet. Nebenbei entstehen noch Kaliumsulfid, Kaliumkarbonat- und alkoholat.

Nach Erkalten und Filtrieren wird die Verseifungsflüssigkeit mit etwa 85 cm³ Salzsäure (d = 1,19) und etwas Wasser angesäuert bis Kongopapier blau wird.) Es entweichen Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid und es tritt Trübung von noch weiteren Zersetzungsprodukten ein. Letztere werden wiederum in Äther aufgenommen und die hellgelbe wässrige Lösung nach Filtration zur Trockne verdampft. Hierbei hat sich das Dikaliumsalz der o-Phenylmerkaptansulfosäure in das Monokaliumsalz der o-Di-Phenyldisulfiddisulfosäure verwandelt, während aus dem Dikaliumsalz der o-Phenolsulfosäure beim Ansäuern natürlich das Monokaliumsalz entstand.

Eine Untersuchung des bei 100° getrockneten Dikaliumsalzes der o-Phenolsulfosäure führte zu folgenden Zahlen.

0,1800 gr. Substanz ergaben 0,1688 gr. $BaSO_4$.

Ber. f. $C_6 H_5 O_4 S_2 K_2$	Gef.
S = 12,80 %	12,87 %

Der beim Eindampfen erhaltene Trockenrückstand, der auch das entstandene Chlorkalium enthält, wog 99 gr.

Um nun das Gemisch der beiden Sulfosäuren zu trennen und zugleich vom Chlorkalium zu befreien, wird die getrocknete, fein pulvrisierte gelbliche Masse, welche hygroskopisch ist, sofort in einem Erlenmeyerkolben mit etwa 600—700 cm^3 absolutem Aethylalkohol am Rückflusskühler während etwa 2 Stunden ausgezogen. Aus dem alkoholischen Auszug scheidet sich das, in Alkohol schwerer lösliche Phenolsulfosäuremonokaliumsalz beim Abkühlen in farblosen Kriställchen ab, deren wässrige Lösung durch bekannte Reaktionen (Bildung von Blei- und Kupfersalzen) genauer identifiziert wurde.

Nach Absaugen des o-Phenolsulfosäuremonokaliumsalzes, das ziemlich stark hygroskopisch ist, erhält man ein farbloses Filtrat. Dieses wird etwa auf $^1/_3$ eingeengt, worauf das in Alkohol leichter lösliche Kaliumsalz der o-Di-Phenyldisulfiddisulfosäure in farblosen, nicht hygroskopischen Nadeln, neben noch wenig o-Phenylsulfosäuremonokaliumsalz auskristallisiert. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Aethylalkohol lassen sich die Kaliumsalze der Disulfiddisulfosäure und der o-Phenolsulfosäure sicher trennen. Das Kaliumsalz der o-Di-Phenyldisulfiddisulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung gibt mit Bleiacetatlösung ein weisses Bleisalz, mit Kupfersulfatlösung ein grünweisses Kupfersalz beim Erwärmen.

Aus absolutem Aethylalkohol umkristallisiert nimmt das Disulfid Kristallalkohol auf. 0,3356 gr. Substanz ergaben auf 110° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt 0,0150 gr. Kristallalkohol ab.

Ber. für $^1/_2$ Mol. Kristallalkohol.	Gef.
Kristallalkohol = 4,60 %	4,47 %

Es enthält das Disulfid daher $^1/_2$ Mol. Kristallalkohol.

Die getrocknete Substanz lieferte folgende Zahlenwerte.

Kaliumbestimmung:

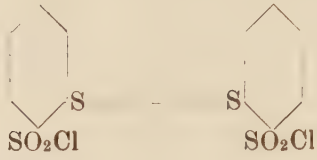
0,2105 gr. Substanz gaben 0,0785 gr. K_2SO_4.

Ber. f. $C_{12}H_{18}O_6S_4K_2$	Gef.
K = 17,22 %	16,75 %

Schwefelbestimmung:

		I.	II.
I. 0,1481 gr. Substanz	gaben	0,3091 gr. $BaSO_4$	
II. 0,1586 gr. „	„	0,3239 gr. $BaSO_4$.	
Ber. S = 28,20 %		Gef. 28,65 %	28,04 %

17. Darstellung des o-Di-Phenyldisulfiddisulfochlorids.



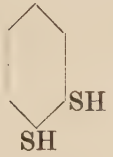
4,5 gr. fein gepulverte trockene o-Di-Phenyldisulfiddisulfosäure werden in einem Erlenmeyerkolben mit Steigrohr mit 4,5 gr. Phosphorpentachlorid kräftig durchgeschüttelt. Unter starker Wärmeentwicklung setzt die Reaktion ein. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird noch etwa 10 Min. lang auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Phosphoroxychlorid entweicht, sodass die Masse zuletzt fest wird. Dieses gelbe Reaktionsprodukt wird abgekühlt und mit Eiswasser versetzt, worauf sich das gelbliche Sulfochlorid ausscheidet, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und sodann im Vaccuumexsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet wird. Das rohe Sulfochlorid, von welchem 4 gr. erhalten werden konnten, wird aus absolutem Äther mehrmals umkristallisiert, wobei man es zuletzt als feine, farblose Nädelchen vom Sm. P. 151—152° erhält, die sich auch in absolutem Aethylalkohol und Eisessig in der Wärme lösen.

Mit dem mehrmals aus Äther umkristallisierten, farblosen Sulfochlorid wurden nach Trocknen bei 70—80° Schwefel- und Chlorbestimmungen ausgeführt, welche folgende Zahlenwerte ergaben.

I. 0,1661 gr. Substanz ergab 0,3665 gr. $BaSO_4$
II. 0,1685 gr. „ „ 0,3749 gr. $BaSO_4$
I. 0,1730 gr. Substanz ergab 0,1165 gr. AgCl.

Ber. für C_{12} H_8 O_4 S_2 Cl_2	Gef. I.	II.
S = 30,88 %	30,30 %	30,55 %
Cl = 17,07 %	16,66 %	

18. Reduktion des Phenyldisulfiddisulfochlorids.



1 gr. des fein gepulverten o-Di-Phenyldisulfiddisulfochlorids werden mit 4 gr. Zinnchlorür + 2aq., 40 cm^3 verdünnter Salzsäure (1 : 1) und 8 gr. granuliertem Zinn am Rückflusskühler einige Zeit erwärmt und tüchtig geschüttelt. Allmälig löst sich das Sulfochlorid auf. Ein farbloses Öl hat sich gebildet, das an der Luft fast sofort in einen roten Körper umgewandelt wird. Mit Wasserdampf geht im Kohlendioxydstrom ein farbloses merkaptanartig riechendes Öl in die gekühlte Vorlage und erstarrt dort zu etwas gelb gefärbten Massen. Die roten Oxydationsprodukte werden bei nicht allzusehr verdünnter Reduktionsflüssigkeit wieder zum Dimerkaptan reduziert. Sie lösen sich in Alkalien wie z. B. NaOH, Na_2S, NH_4 OH; sind jedoch unlöslich in Säuren, Äther, Aethylalkohol, Benzol und Eisessig.

Die Lösung des Dimerkaptans in Äther und Aethylalkohol ist farblos und gibt mit Bleiacetatlösung ein hellgelbes Bleisalz (zum Unterschied von den NH_2gruppen enthaltenden Dimerkaptanen, welche orangerote Bleisalze ergeben.)

Mit conzentrierter Schwefelsäure tritt nur Trübung, keine Färbung auf.

Das Quecksilbersalz ist weiss.

19. Oxydation des Dithiobrenzcatechins zum entsprechenden Polysulfid.

Lässt man durch die ammoniakalische Lösung des o-Dimerkaptans etwa 6—8 Stunden lang einen mässig starken Luftstrom durchgehen, bis in einer Probe davon mit Bleiacetatlösung kein gelber Niederschlag mehr entsteht, so bildet sich ein fast farbloses Oxydationsprodukt, ein

Polysulfid, dem die Formel $[C_6 H_4 S_2]$ x zukommt. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Natronlauge, conz. Salzsäure, Äther, Aethylalkohol, Benzol und Eisessig; dagegen löslich in Schwefelalkali unter Reduktion zum Dithiobrenzcatechin und sintert über 120°. Er schmilzt allmälig bei über 200° und färbt sich über 300° unter Zersetzung dunkler. Das getrocknete Polydisulfid ergab bei der Schwefelbestimmung folgende Werte:

I. 0,1810 gr. Substanz ergab 0,5872 gr. $BaSO_4$
II. 0,1883 gr. „ „ 0,6229 gr. $BaSO_4$.

Ber. f. $C_{12} H_8 S_4$ Gef. I. bei 50—60° getrockn.; II. bei 70—85° getrockn.

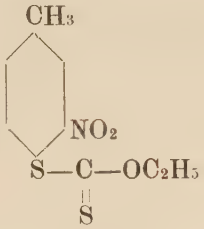
45,74 % S 44,55 % S 45,42 % S.

Zusammenstellung der Resultate.

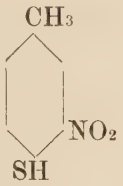
(Die neu dargestellten Körper sind mit * bezeichnet).

---

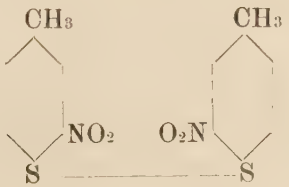
*1. Durch Diazotieren des m-Nitrotoluidins und Versetzen mit auf 70—80° erwärmter wässriger Kaliumxanthogenatlösung gelangt man zum öligen m-Nitrotolylxanthogenat.



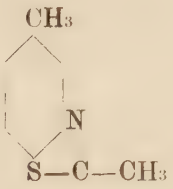
*2. Die Verseifung des Xanthogenats mit alkoholischer Kalilauge führt zum 1-Methyl-3-nitrophenyl-4-thiol.



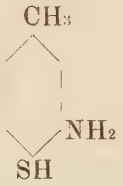
*3. Die Oxydation des 1-Methyl-3-Nitrotolyl-4-thiols in alkalischer Lösung an der Luft ergibt das Di-3-Nitrotolyl-4-disulfid.



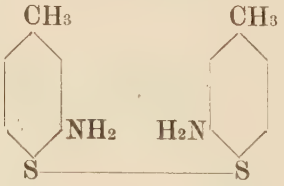
*4. Das Di-3-Nitrotolyl-4-disulfid liefert beim gleichzeitigen Reduzieren und Acetylieren das *p*-Methyl-m-Toluthiazol, dessen Bildung die o-Stellung von Nitrogruppe und Disulfidgruppe im ursprünglichen Körper beweist.



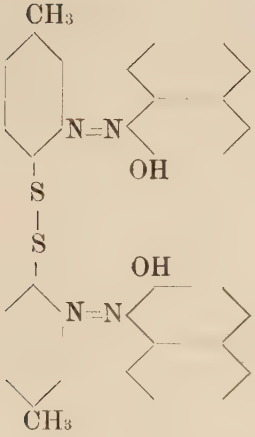
*5. Die Reduktion des Di-3-Nitrotolyl-4-disulfids mit Zinn und Salzsäure liefert das 1-Methyl-3-Amidophen-4-thiol.



*6. Das 1-Methyl-3-Aminophen-4-thiol geht bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung über in das Di-3-Aminotolyl-4-disulfid.



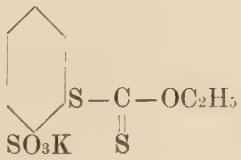
*7. Die Möglichkeit der Diazotierung des Di-3-Aminotolyl-4-disulfids wird bewiesen durch Kombination der erhaltenen Diazolösung mit *β* Naphtol zum Ditolyl-4-disulfid-3-azo *β*-naphtol.



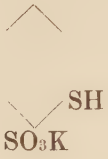
8. Diazotiertes Di-3-Aminotolyl-4-disulfid scheint mit Kaliumxanthogenat zu reagieren — allein das erhaltene Öl gab bei der Verseifung mit alkoholischem Kali nicht das erwartete Dithiol, sondern p-Tolylmerkaptan.

Es kann aus diesem Befund der Schluss gezogen werden, dass es unmöglich ist, durch *Leuckhart*'sche Reaktion in o-Stellung zu einer vorhandenen Disulfidgruppe eine Merkaptangruppe einzuführen.

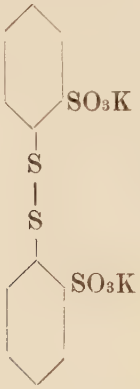
*9. Durch Eintragen des Diazoniumanhydrids aus o-Anilinsulfosäure in auf 70° erwärmte konzentrierte wässrige Kaliumxanthogenatlösung bildet sich (neben o-Phenolsulfosäure) das o-Xanthogenat der Benzolsulfosäure.



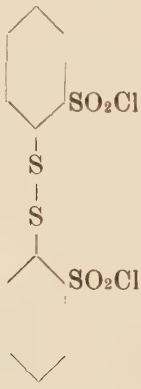
*10. Das Verseifen des Benzolsulfosäure-o-xanthogenats zur Phenylmerkaptan-o-sulfosäure wird durch wässrige Kalilauge bewirkt.



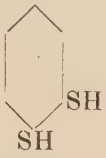
*11. Die Phenylmerkaptan-o-sulfosäure wird durch den Luftsauerstoff zu o-Di-Phenyldisulfiddisulfosäure oxydiert.



*12. Mit Phosphorpentachlorid geht die o-Di-Phenyldisulfiddisulfosäure in das o-Di-Phenyldisulfiddisulfochlorid über.



*13. Durch Reduktion des o-Di-Phenyldisulfiddisulfochlorids gewinnt man das im Kohlendioxydstrom mit Wasserdampf flüchtige Dithiobrenzcatechin.



*14. In ammoniakalischer Lösung wird das o-Dimerkaptan durch den Luftsauerstoff in ein Polydisulfid von der Formel $(C_6 H_4 S_2)$ x umgewandelt.

VITA.

Ich, *Oskar Beyer* wurde am 6. März 1882 in Hanau a./Main geboren als Sohn des Kaufmanns Theodor Beyer und dessen Ehefrau Sophie, geb. Vetterli. Im Jahre 1886 siedelten meine Eltern nach Zürich über, woselbst ich später die Primar- und Sekundarschule besuchte. Die weitere Fortbildung erhielt ich in der Garnier'schen Lehranstalt (Realschule) in Friedrichsdorf i./Taunus. Hier bestand ich vor der kgl. preussischen Kommission die Einjährig-Freiwilligen Prüfung im Jahre 1899, trat noch im selben Jahr in die Industrieschule (techn. Abteilung) in Zürich ein, an welcher ich im Jahre 1901 die Maturitätsprüfung ablegte. Auf Grund derselben wurde ich als regulärer Studierender an der eidg. techn. Hochschule in Zürich aufgenommen, widmete mich daselbst dem Studium der Chemie und erwarb 1905 das Abgangszeugnis. Im selben Jahre bezog ich die Universität Basel, woselbst ich am 4. März 1908 „cum laude" promovierte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Prof.:

In Zürich: *Bamberger, Barbieri, Constam, Grubenmann, Gnehm, Heim, Keller, Lorentz, Lunge, Rudio, Roth, Saitschik, Treadwell, A. Weber, Weiss; Obersten Wille, Affolter* und *Fiedler.*

In Basel: *R. Nietzki, Fr. Fichter, H. Rupe, Hagenbach-Bischoff, C. Schmidt, A. Hagenbach, Kahlbaum, Preiswerk.*

Allen diesen Herren Lehrern meinen verbindlichsten Dank.